UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT HOCHGESPANNTER CYCLOALKINE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

THOMAS MOLZ

aus Worms

1984

UNIV
LIBRARY
CAL

UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT HOCHGESPANNTER CYCLOALKINE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

THOMAS MOLZ

aus Worms

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 2. April 1984

Dekan: Professor Dr. Joachim Strähle
1. Berichterstatter: Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter: Professor Dr. Ernst Bayer

Herrn Professor Dr. Herbert Meier danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die zahlreichen Anregungen und Ratschläge.

Mein herzlicher Dank gilt ebenso den Kollegen im Arbeitskreis für Ihre Kameradschaftlichkeit und gute Zusammenarbeit. Besonders ergiebig waren die erquickenden Diskussionen mit den Vorreitern auf der C_8H_8-Hyperfläche, Toni und Norbert, und dem Arbeitskollegen auf diesem Gebiet Peter.

Ralf danke ich vielmals für die Aufnahme der Hochfeldspektren, Heinz für die MNDO-Berechnungen und NMR-Spektrensimulationen.

An dieser Stelle möchte ich auch allen denjenigen danken, die mir mit Rat und Tat im Studium zur Seite standen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0022

Meiner Mutter

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Meier, T. Molz, U. Merkle, T. Echter, M. Lorch
  Liebigs Ann. Chem. 1982, 914
  "Aromatensynthese aus 1,2,3-Selenadiazolen und 2-Pyronen"

- N. Hanold, T. Molz, H. Meier
  Angew. Chem. 94, 921 (1982)
  "1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in"

- N. Hanold, T. Molz, H. Meier
  Angew. Chem. Suppl. 1982, 2050-55
  "1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in"

- T. Molz, P. König, H. Meier, R. Goes, G. Gauglitz
  Chem. Ber. 117, 833 (1984)
  "Kinetische Untersuchungen zu Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins mit anschließender Aromatisierung"

- H. Meier, T. Molz, H. Kolshorn
  Z. Naturforsch., im Druck
  "NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1,1-Thiophendioxid und verwandten Verbindungen"

- H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter, W. Schäfer,
  Chem. Ber., noch unveröffentlicht
  "Untersuchungen zur Konformation und elektronischen Struktur von Cyclooctadieninen"

- T. Molz, H. Meier
  Chem. Ber., noch unveröffentlicht
  (Blitzvakuumthermolysen hochgespannter Cycloalkine)

Inhaltsangabe Seite

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Synthese von Cycloalkinen

2.1. Allgemeine Darstellungsmethoden 8
2.2. 1,5-Cyclooctadien-3-in 9
2.3. 1,3-Cyclooctadien-6-in 11

3. Blitzvakuumthermolysen

3.1. Allgemeines 12
3.1.1. Apparative Voraussetzungen 12
3.1.2. Thermische Isomerisierungen am Modell der Energiehyperfläche 15
3.2 Blitzthermolysen der Cycloalkine 17
3.2.1. Versuchsbedingungen 17
3.2.2. 1,5-Cyclooctadien-3-in 17
3.2.3. 1,3-Cyclooctadien-6-in 21
3.2.4. Vergleich mit Blitzthermolysen anderer C_8H_8-Cycloalkine 21
3.2.5. Cycloocten-3-in 25
3.2.6. Cyclooctin 32
3.3. Mechanistische Aspekte 34
3.3.1. Pericyclische Reaktionen mit Dreifachbindungen 34
3.3.2. Mechanismusvorstellungen für die untersuchten Alkine 42

4. Diels-Alder-Reaktionen hochgespannter Cycloalkine

4.1. Fragmentierung von Cycloalkenoselenadiazolen in Anwesenheit von Dienkomponenten 47
4.1.1. Cycloadditionstendenz und Ausbeuten der intermediär gebildeten Cycloalkine 47

Seite

4.1.2. Fragmentierungsverhalten der Cycloalkenoselenadiazole 51
4.1.3. Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins mit verschiedenen 2-Pyronderivaten 53
4.1.4. Aromatensynthese aus 1,2,3-Selenadiazolen 56
4.2. Reaktionskinetik für den Zerfall überbrückter 1,4-Cyclohexadien-Systeme 57
4.2.1. Überbrückte 1,4-Cyclohexadiene 57
4.2.2. 11-Oxa-tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2(9),13-dien-12-on 59
4.2.3. 11-Thia-tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),12-dien-11,11-dioxid 60
4.2.4. Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2(9),11-dien 62
4.2.5. Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2 (9),13-dien-11,12-dion 67
4.2.6. Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),11-dien 74
4.2.7. Überblick über die Stabilität von überbrückten 1,4-Cyclohexadienen 74
4.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1,1-Thiophendioxid und verwandten Verbindungen 76
4.3.1. Darstellungen und NMR-Meßbedingungen 76
4.3.2. Protonenspektren 79
4.3.3. ^{13}C-NMR-Spektren 86
4.3.4. Lösungsmitteleinfluß auf die ^{1}H-chemischen Verschiebungen 87

5. Untersuchung der Konformationen und der elektronischen Struktur von Cycloalkinen
5.1. Konformative Effekte 88
5.2. MNDO-Konformationsberechnung 89
5.3. ^{1}H-NMR-spektroskopische Ergebnisse 89

Seite

5.4. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen 95
5.4.1. Allgemeines 95
5.4.2. Konformative Auswirkungen auf die PE-Spektren cyclischer Alkine 96
5.4.3. PE-Spektren der Cycloalkine 4-6 -Korrelation mit Cycloalkenen 99
5.4.4. Diskussion der Homoaromatizität von 1,3-Cyclooctadien-6-in 105

6. Zusammenfassung 107

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeines 113
7.2. Synthesen der untersuchten Cycloalkine 113
7.3. Blitzvakuumthermolysen (FVT) 114
7.3.1. Allgemeines 114
7.3.2. 1,5-Cyclooctadien-3-in 6 115
7.3.3. 1,3-Cyclooctadien-6-in 5 116
7.3.4. Cycloocten-3-in 4 117
7.3.5. Cyclooctin 1 120
7.4. Aromatensynthese aus 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-cycloocta-1,2,3-selenadiazol und 2-Pyron 122
7.5. Diels-Alder-Addition von Cyclooctin an cyclische Diene 122
7.5.1. Umsetzung mit 1,3-Cyclohexadien 122
7.5.2. Umsetzung mit o-Benzochinon 123
7.5.3. Umsetzung mit Cyclopentadien 123
7.5.4. Umsetzung mit 2-Pyron 124
7.5.5. Umsetzung mit 1,1-Thiophendioxid 124
7.5.6. Umsetzung mit Tetracyclon 124
7.5.7. Umsetzung mit 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin 124
7.6. Kinetische Untersuchungen zur Aromatisierungstendenz überbrückter 1,4-Cyclohexadiene 125
7.6.1. Allgemeines 125

Seite

7.6.2. 11-Oxo-tricyclo [8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2(9), 13-dien-12-on 126

7.6.3. 11-Thia-tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9), 12-dien-11,11-dioxid 126

7.6.4. Thermische Kinetik von Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$] tetradeca-2(9),11-dien 127

7.6.5. Photokinetik von Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetra-deca-2(9),13-dien-11,12-dion 129

7.7. NMR-spektroskopische Untersuchungen von 1,1-Thiophendioxid und verwandten Verbindungen 129

7.7.1. 3-Brom-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid 122 129

7.7.2. 1,1-Thiophendioxid 105 131

7.7.3. 3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid 141 132

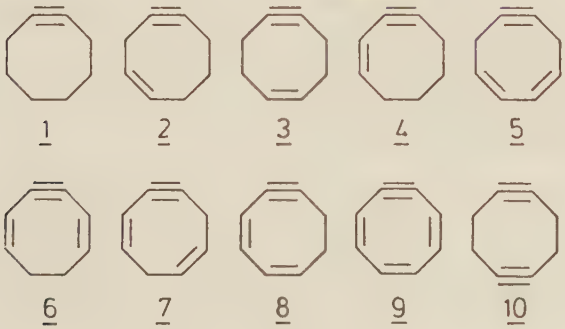
7.8. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Koaleszenztemperatur von Cyclooctin 133

7.9. Photoelektronenspektren der Cycloalkine 4-6 133

8. Literatur 135

1. Einleitung und Problemstellung

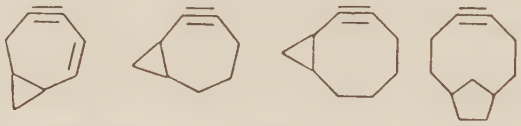
Vor etwa 30 Jahren gelang erstmals die Synthese eines gespannten cyclischen Alkins. 1951 veröffentlichte Blomquist die Darstellung des Cyclononins[1], zwei Jahre darauf die des Cyclooctins[2]. Rund zehn Jahre später folgte Wittig mit seinen ausführlichen Arbeiten[3] über die in situ -Nachweise von Cycloheptin und -hexin mittels Abfangreaktionen. Seitdem hat es viele Versuche zur Darstellung[4,5] und Isolierung von kleinen bzw. hochgespannten Cycloalkinen, wie z.B. Dehydrobenzol[6] und 1,3,5-Cyclooctatrien-7-in[7] (Dehydrocyclooctatetraen), gegeben. Bei all diesen Bemühungen stellte sich heraus, daß der Achtring in der carbocyclischen Reihe die magische Grenze der Stabilität darstellt. Während Cyclooctin unter Sauerstoffausschluß recht beständig ist, werden kleinere Ringe durch die Einführung der Dreifachbindung außerordentlich destabilisiert. Die Halbwertzeit von Cycloheptin beträgt in Lösung bei -76°C nur etwa eine Stunde, die von Cyclohexin bei -110°C gar wenige Sekunden[4c]. Die Geschichte der Achtringalkine reicht also mittlerweile drei Jahrzehnte zurück. Um so erstaunlicher erscheint es, daß die mehrfach ungesättigten Grundkörper dieser Reihe, mit Ausnahme des 1,3,5-Cyclooctatrien-7-ins, erst in neuerer Zeit das Interesse beanspruchten.



1 2 3 4 5

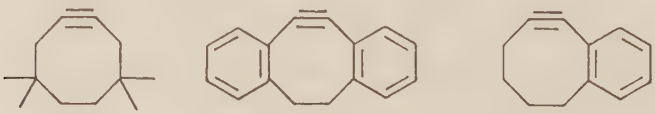
6 7 8 9 10

Nach der Synthese des Cyclooctins 1[4,8-10] vergingen mehr als 20 Jahre, ehe die Darstellung des 1,5-Cyclooctadiins 10[11] publiziert wurde. 1978 wurden die Synthesen der drei isomeren Cyclooctenine 2-4 beschrieben[12,13], und in den darauffolgenden Jahren gelang die Darstellung der extrem gespannten Dienine 5-8[14,15]. Die thermische Stabilität der Achtringalkine nimmt in der Reihenfolge 1-9 ab. Während die symmetrischen Dienine 5 und 6 noch isolierbar sind, isomerisieren die unsymmetrischen, zweifach ungesättigten Alkine 7 und 8 spontan zu Styrol bzw. Benzocyclobuten. Neuerdings gelang sogar der Nachweis der bicyclischen Alkine 11[15] und 12, sowie die Isolierung von Bicyclo[6.1.0]nonin 13 und Bicyclo[6.2.1]undecin-4 14[16].



11 12 13 14

Substituierte, ungesättigte Cyclooctine sind schon seit Ende der sechziger Jahre bekannt. 1968 untersuchte Krebs[17] die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion in 4,4,7,7-Tetramethylcyclooctin 15. 1969 wurde die Synthese des dibenzokondensierten Alkins 16[18] veröffentlicht, danach folgte die Darstellung aller möglichen Benzoderivate. Während die einfach anellierten Cycloalkine[19-21] entsprechend ihren unsubstituierten Analoga 2-4 kurzlebige Verbindungen darstellen, zeichnen sich die dibenzokondensierten Systeme[18,22,23] durch eine beachtliche thermische Stabilität aus, die von der Abschirmung der reaktiven Dreifachbindung durch die beiden benachbarten Benzolringe herrührt.



15 16 17

Allgemein können Alkine durch α-ständige Substituenten kinetisch stabilisiert werden. Diesen Effekt machte man sich beim Konzept zur Synthese der Siebenringalkine 19[24] und 20[25] zunutze. Die Halbwertszeit des 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptins 19 in 0,2 m Lösung beträgt etwa einen Tag, in reiner Form dimerisiert es innerhalb einer Stunde[24]. Durch den Austausch eines Kohlenstoffatoms gegen ein Schwefelatom reduziert sich die Ringspannung erheblich. Dies kommt in der außerordentlich hohen Stabilität des Schwefelanalogons 20, das selbst bei 140°C wenig Neigung zu Di- oder Oligomerisierung aufweist, zum Ausdruck[25]. Für die Stabilisierung des unsubstituierten Siebenringsystems reicht dieser Effekt jedoch nicht aus, so daß 4-Thiacycloheptin 21 bei Raumtemperatur unbeständig ist. 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacyloheptin 20 stellt das kleinste, in reiner Form isolierbare heterocyclische Alkin dar.

18 19 20 21

Die sp-Hybridisierung der Kohlenstoffatome einer Dreifachbindung bedingt die lineare Anordnung der $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ Gruppierung. In offenkettigen Alkinen beträgt dementsprechend der Winkel zwischen Dreifach- und Einfachbindung 180°. Durch Ringschluß wird die gerade Anordnung der vier Kohlenstoffatome beeinträchtigt, wodurch sich entsprechend der Kraftkonstante der Dreifachbindung[26] und der Größe des Ringes eine Ringspannung aufbaut. Bei Carbocyclen mit mehr als zehn Ringgliedern ist die Linearität prinzipiell zu realisieren, daher werden sie nicht mehr zu den gespannten cyclischen Alkinen gezählt. In Cyclodecin (171,6°) macht sich die Ringspannung noch wenig bemerkbar, Cyclononin (169,7°) zeigt bereits eine merklich gesteigerte Reaktivität[27].

Mit dem Achtring (Cyclooctin[28]: 158,5°) ist die Grenze der Stabilität erreicht. Allgemein scheint die Dreifachbindung thermodynamisch eine Deformation bis 25° aufnehmen zu können, d.h., bei Bindungswinkeln unter 155° sind unsubstituierte Cycloalkine bei Raumtemperatur nicht mehr stabil. Wie bereits erwähnt, läßt sich selbstverständlich durch sperrige Substituenten in α-Stellung die hochreaktive Dreifachbindung kinetisch stabilisieren. Der kleinste bisher in einem stabilen, substituierten Cycloalkin gemessene C≡C-C-Winkel beträgt 145,8°[25b].

Die Deformation der Bindungswinkel äußert sich in einer zunehmenden Reaktivität des acetylenischen α-Systems. Werden zusätzliche Doppelbindungen in den Achtring eingeführt, so läßt sich die Ringspannung enorm steigern (Tab. 1.1). Da die Kraftkonstante eines sp-Kohlenstoffs weitaus geringer ist als die eines sp^2-hybridisierten[26], bewirkt die Zunahme der Ringspannung bevorzugt eine weitere Deformation des ohnehin schon gespannten Dreifachbindungssystems. Die durch die Einführung weiterer Doppelbindungen in den Achtring erzeugte Erhöhung der Ringspannung geht also vorwiegend in die Reaktivitätszunahme der dreifach gebundenen Kohlenstoffatome ein.

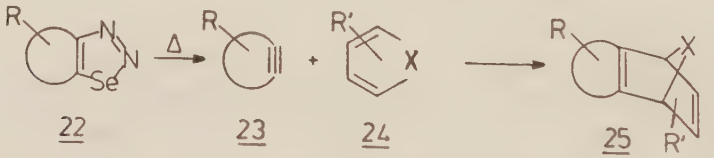
Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der Reaktivität solcher hochgespannter Cycloalkine. Anhand des Cyclooctins 1, des Cycloocten-3-ins 4 und vor allem der hochreaktiven Dienine 5 und 6 werden die thermischen Isomerisierung, die Diels-Alder-Reaktivität und die elektronische Struktur cyclischer Alkine diskutiert.

Ausschlaggebend für die Steigerung der Reaktivität ist die Anhebung der Orbitalenergien. Aus der Deformation der Dreifachbindung resultiert eine graduelle Umhybridisierung der p-Atomorbitale und somit eine Erhöhung der entsprechenden Molekülorbitalenergien. Zudem werden durch konjugative und räumliche Wechselwirkungen mit den anderen π-Systemen innerhalb des Achtrings die Lage und Aufspaltung der Alkin-Orbitalenergien stark beeinflußt.

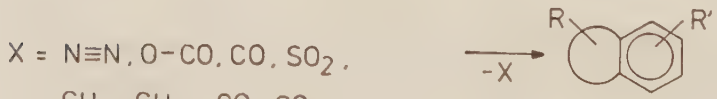
Tab. 1.1: Berechnete und gemessene (g) thermodynamische Werte von Achtringalkinen und ihre thermische Stabilität.

Alkin	Bildungsenthalpie ΔH [kJ/mol]	geometr. Ringspannung ΔE [kJ/mol]	Winkel am sp-Kohlenstoffatom α	therm. Stabilität bei RT in N_2/ Halbwertszeit	Literatur (Darst.)
1	110,6[12]	49.6[12]	158,5[28] (g)	stabil	2
2	208,0[12]	67,4[12]	160.8/ 161.5[12]	stabil	12a
3	216,7[12]	76.1[12]	156 u. 161.8[12]	mehrere Monate -15°C	13,12a
4	227,8[12]	87.2[12]	153.7/ 162.5[12]	5h (0.25m 30°C)	12a
5	381[29]	111[29]	157[29]	5h (rein), tagelang (0.3 m)	30
6	385[29]	119[29]	152,7[29]	2h (0.3m)	31
7	386[29]	116[29]	152.7/ 154.7[29]	instabil (spontane Isom.)	32
8	380[29]	114[29]	152.7/ 154.6[29]	instabil (spontane Isom.)	33
9	450[7] 509		152[7]	12 min (0.05 m)	7
10			159[11] (g)	stabil	11

Aus diesem Grund ist die Kenntnis der MO's hochgespannter cyclischer Alkine Voraussetzung für das Verständnis ihrer Reaktivität. Beispielsweise können durch die HOMO-LUMO-Korrelation des Cyclooctins mit 2-Pyron Voraussagen über den elektronischen Einfluß von Substituenten auf diese Diels-Alder-Reaktion getroffen werden[34]. Für die Ermittlung der Orbitalenergien stellt die Photoelektronenspektroskopie (PES) die Methode der Wahl dar. Durch Vergleich mit berechneten Orbitalsätzen und den PES-Spektren ähnlicher Verbindungen lassen sich die gemessenen Ionisationsenergien den entsprechenden π-Orbitalen zuordnen.
Von hohem präparativen Interesse ist die Aromatensynthese durch Cycloaddition von Cycloalkinen 23 an cyclische Diene 24, die eine geeignete Abgangsgruppe enthalten. Besonders bei hochgespannten Cycloalkinen werden durch in situ-Reaktionen mit ihren Selenadiazol-Vorstufen 22 die Ausbeuten stark erhöht, so daß diese Methode präparative Bedeutung erlangt[34]. Vor allem aufgrund ihrer starken Variationsfähigkeit ist mit der Selenadiazol-Dien-Eintopfreaktion die ganze Palette der Benzocycloalkenderivate 26 leicht zugänglich.



22 23 24 25



26

Die Primäraddukte 25 der Diels-Alder-Additionen weisen sehr unterschiedliche thermische Stabilitäten auf. Triebkraft für die Abspaltung der Überbrückungen ist die Ausbildung des aromatischen Systems. Durch Messen der Reaktionskinetik werden die Abspaltungstendenzen verschiedener Abgangsgruppen eingeordnet.

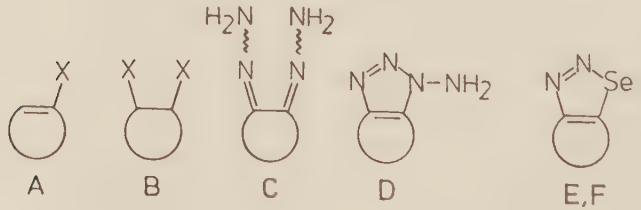
Den Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit bilden die thermischen Isomerisierungen unter Blitzthermolysebedingungen[35,36]. Verbindungen, die selbst in Lösung bei tiefen Temperaturen rasch oligomerisieren, können mit dieser Methode noch bei Temperaturen über 500°C untersucht werden. Da bei den Bedingungen der Blitzvakuumthermolyse bimolekulare Reaktionen ausgeschlossen sind, steht den hochreaktiven Spezies nur der Weg über intramolekulare Umlagerungen offen. Das besondere Interesse richtet sich hierbei auf Produktzusammensetzung und -verteilung in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur.

2. Synthese von Cycloalkinen

2.1. Allgemeine Darstellungsmethoden

Die Darstellung und Isolierung von Cycloalkinen wird durch den Aufbau an Ringspannung und die dadurch bedingte thermische Labilität und hohe Reaktivität gegenüber vielen Reaktionspartnern erheblich erschwert. Daher konnten sich aus der Vielfalt an Darstellungsmethoden für offenkettige Alkine[37] nur wenige für die cyclischen Vertreter durchsetzen. Die Einführung der Dreifachbindung geschieht in allen Fällen durch Eliminierung einer vorgebildeten Abgangsgruppe. Folgende Darstellungsmöglichkeiten bieten sich an[38,39]:

A - basische Dehalogenierung von 1-Halogenalkenen
B - basische Dehalogenierung von vicinalen Dihalogenalkanen
C - Oxidation von 1,2-Bishydrazonen mit Bleitetraacetat
D - Oxidation von 1-Aminotriazolen mit Bleitetraacetat
E - basische Spaltung von 1,2,3-Selenadiazolen mit Butyllithium
F - thermische Fragmentierung von 1,2,3-Selenadiazolen



Für hochgespannte Cycloalkine haben sich besonders die Methoden C, E und F bewährt. Speziell die Thermolyse der 1,2,3-Selenadiazole bietet einen leichten Zugang zu den höher gespannten cyclischen Alkinen. Mit Ausnahme des 1,3-Cyclooctadien-6-ins 5[30] können alle Achtringalkine, -enine und -dienine auf diesem Weg hergestellt werden.

Obwohl die Methoden C,D und F bis hinunter zu -70°C ablaufen und damit eigentlich zur Darstellung thermisch labiler Verbindungen prädestiniert sein sollten, vereiteln Nebenreaktionen, wie z.B. die Butyllithium-Addition an die Dreifachbindung, die Isolierung der Cycloalkine in vernünftigen Mengen.
Das Reaktionsschema in Abb. 2.1 gibt einen Überblick über die Synthesewege[40] zu 1,5-Cyclooctadien-3-in 6[31] und 1,3-Cyclooctadien-6-in 5[30], denen in dieser Arbeit die Schlüsselrolle zukommt. Die Darstellungen von Cyclooctin[8] und Cycloocten-3-in[12] entsprechen genau derjenigen des Dienins 6, ausgehend von Cyclooctanon bzw. Cycloocten.

2.2. 1,5-Cyclooctadien-3-in

Durch NBS-Bromierung von 1,5-Cyclooctadien 27 nach Wohl-Ziegler erhält man ein 1:1-Gemisch der Monobromide 28 und 29. Die schonende Hydrolyse des Isomerenpaares mit Natriumhydrogencarbonat in Aceton/Wasser-Lösung führt nahezu einheitlich zum 3-Hydroxycycloocta-1,5-dien 30.
Im Verlauf der nucleophilen Substitution entsteht aus beiden Bromverbindungen durch Mesomerie das gleiche Allylkation, das fast ausschließlich in das gewünschte 1,5-Dien 30 übergeht. Durch Jones-Oxidation erhält man das Keton 31, dessen Semicarbazon 32 das 1,2,3-Selenadiazol 33 liefert. Bei der Pyrolyse (180°C, 10 Torr, N_2) über Kupferpulver entsteht das Dienin unter Eliminierung von Stickstoff und Selen in etwa 10 %iger Ausbeute[40].
Die Darstellung über Oxidation der Bishydrazonvorstufe 35 scheitert an der Hydrazonbildung, da Hydrazin auch die olefinischen Doppelbindungen des Dions 34 angreift.

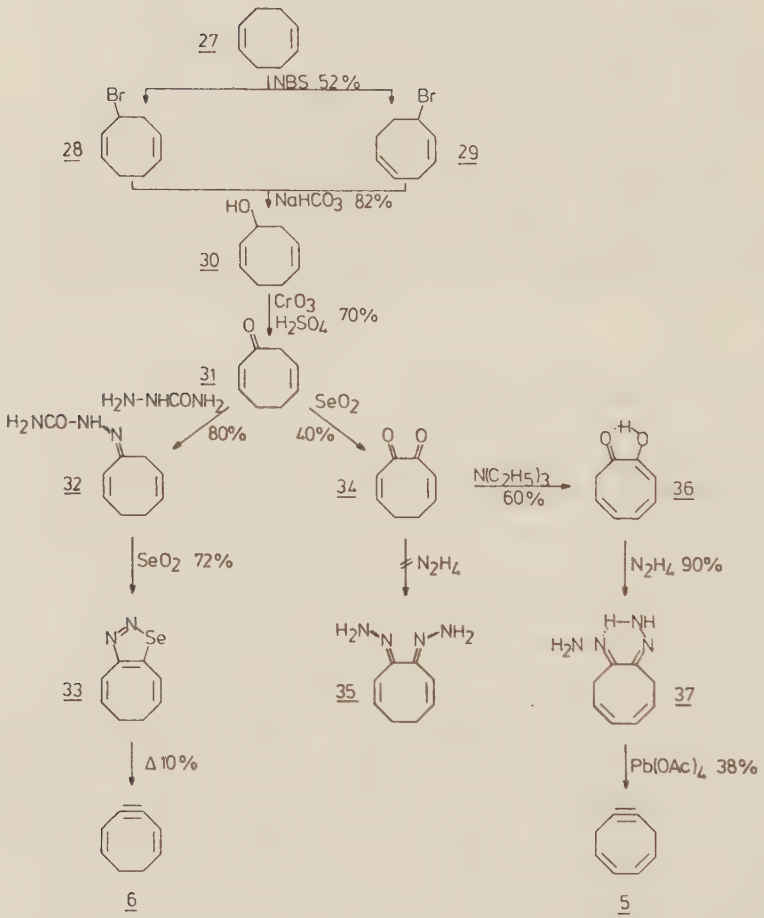
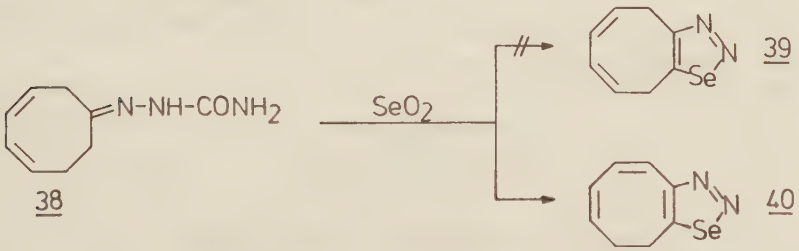


Abb. 2.1: Synthesewege zu 1,3-Cyclooctadien-6-in 5 und 1,5-Cyclooctadien-3-in 6

2.3 1,3-Cyclooctadien-6-in

3,7-Cyclooctadien-1,2-dion 34 läßt sich mit Triethylamin zur Enolform 36 isomerisieren. Diese setzt sich im Gegensatz zum Ausgangsprodukt 34 bei -20°C glatt mit Hydrazin zum Dihydrazon um, wobei primär die (E,Z)-Form 37 erhalten wird. Bei längerem Stehen setzt die irreversible Umwandlung in die thermodynamisch stabilere (E,E)-Konfiguration ein. Zweckmäßigerweise geschieht die Bleitetraacetat-Oxidation direkt im Anschluß an die Hydrazonbildung, ohne vorherige Aufarbeitung des Bishydrazons 37. Mit Hilfe dieser Eintopfreaktion kann das Dienin 5 in fast 40 %iger Ausbeute dargestellt werden[40].

Dieses Dienin ist auf dem Weg der Selenadiazolfragmentierung schlecht zugänglich, da der durch Selendioxid bewirkte Ringschluß des Semicarbazons 38 nicht zu 39, sondern selektiv zum durchkonjugierten Selenadiazol 40 führt[33].



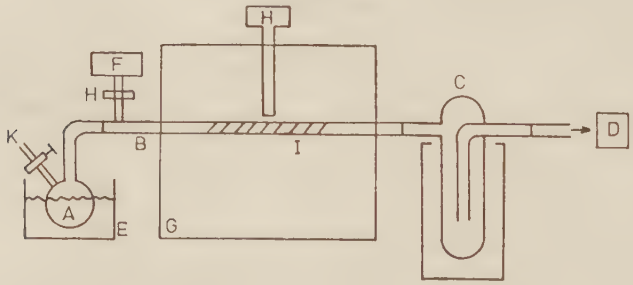
38

3. Blitzvakuumthermolysen

3.1. Allgemeines

3.1.1. Apparative Voraussetzungen

Hochreaktive Spezies haben die Möglichkeit, ihre erhöhte innere Energie sowohl durch inter- wie intramolekulare Reaktionen abzubauen. Mit zunehmender Verdünnung, d.h. in sehr niedermolaren Lösungen und in der Gasphase, werden Stöße zwischen den Molekülen immer unwahrscheinlicher und das Verhältnis wird zugunsten der intramolekularen Umlagerungen verschoben. Diesen Effekt macht man sich bei der Methode der Blitzvakuumthermolyse[35,41-44], im weiteren kurz als FVT (Flash Vacuum Thermolysis) bezeichnet, zunutze. Bei einem Druck unter 1 Torr werden die zwischenmolekularen Reaktionen soweit zurückgedrängt, daß Dimerisationen vernachlässigt werden können und Oligomerisationen auszuschließen sind. Die FVT bietet also die Möglichkeit, das Isomerisierungsverhalten auch äußerst instabiler Verbindungen bei hohen Temperaturen zu untersuchen.



A = Kolben mit Substanz
B = Quarzrohr
C = Kühlfalle
D = Vakuumpumpe
E = Kühlbad
F = Druckmessung
G = Thermolyseofen
H = Temperaturmessung
I = Quarzfüllung
K = N_2-Einlaß

Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer Blitzthermolyseapparatur

Durch Anlegen eines hohen Vakuums verdampft die Substanz im Kolben A und strömt durch ein beheiztes Quarzrohr B. Direkt hinter der Heizzone befindet sich die Kühlfalle C, in der das Pyrolysat auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt wird. Der Druck läßt sich durch Abkühlen der Substanz mit dem Kühlbad E einstellen.
Die Thermolysebedingungen sind äußerst variationsfähig. So kann die Thermolyse ohne und mit Stickstoffstrom (flow system) durchgeführt werden. Quarzfüllungen I bewirken die Erhöhung des Reaktionsumsatzes bei niedrigeren Temperaturen. Neben der Veränderung der Temperatur spielt die Variation der Kontaktzeit die ausschlaggebende Rolle für die Ergebnisse der FVT. Die Verweilzeit (üblicher Bereich: 10^{-3}-1sec) des Reaktionsguts in der Heizzone ist abhängig von den Abmessungen des Quarzrohres, der beheizten Länge des Ofens und dem eingestellten Druck. Man unterscheidet zwischen zwei Druckbereichen bzw. Strömungsbedingungen:

Knudsen-Bedingungen[45,46]:

Durch Anlegen eines Hochvakuums wird die Substanz verdampft und man erhält eine molekulare Strömung. Für Drücke unter 10^{-3} Torr hängt nach Knudsen[45] die Kontaktzeit τ nur noch von der Molekülgeschwindigkeit v und den Dimensionen des Reaktors ab. Druck und Einlaßgeschwindigkeit der Substanz haben keinen Einfluß auf die Verweilzeit. Die Energiezufuhr bleibt überwiegend auf Molekül-Wand-Stöße beschränkt, so daß es sich hier um die eigentliche Form der Blitzvakuumthermolyse handelt.

$\tau = 4xL/(vxK)$ [s]

K = Korrekturfaktor, der das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Quarzrohres berücksichtigt

L = Länge der beheizten Zone

Poiseuille-Bedingungen[46]:

Die Substanz wird in einem Inertgasstrom durch die Heizzone mitgeführt. Gegenüber den Knudsen-Bedingungen arbeitet man bei etwas höheren Drücken (in der Regel 10^{-1}-10 Torr). Dementsprechend handelt es sich um den Bereich der laminaren Strömung, auf den das Poiseuillesche Strömungsgesetz angewendet werden kann:

$$\tau = \frac{8 \eta L^2}{(D/2)^2 \Delta p} \quad [s]$$

L = Länge des Quarzrohr

D = Durchmesser des Quarzrohrs

η = Reibungskoeffizient des Inertgases

Δp = Druckdifferenz zwischen den beiden Rohrenden

Unter diesen Bedingungen hängt die Kontaktzeit noch zusätzlich vom Druckgefälle entlang des Quarzrohrs und der Viskosität des Inertgases ab. Die Energieübertragung erfolgt hauptsächlich durch Molekül-Molekül-Stöße. Um intermolekulare Nebenreaktionen zu vermeiden, muß die lokale Konzentration niedrig gehalten werden. Die Stationärkonzentration c, die sich unter konstanten Bedingungen während der Thermolyse im Heizrohr ausbildet, ist abhängig von der Eingabegeschwindigkeit E, der Kontaktzeit τ und dem Reaktorvolumen V.

$$c = E \times \tau / V \quad [mol/l]$$

Folgende apparative Größen üben einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die Thermolysebedingungen aus:

- Temperatur der Quarzrohrinnenseite
- Quarzfüllung
- beheizte Länge des Quarzrohrs
- N_2-Strom
- Quarzrohrdimensionen
- Saugleistung der Pumpe

Gerade diese Vielfalt an Variationsmöglichkeiten macht die FVT so interessant und vielseitig einsetzbar. Schließlich führen unterschiedliche Bedingungen auch zu veränderten Produktverteilungen und sogar Produktzusammensetzungen. Oft kann eine Verbindung, die sonst nur in Gemischen enthalten ist, durch Optimierung der Parameter zur Hauptkomponente und in idealen Fällen zum einzigen Produkt gemacht werden. Viele Substanzen werden inzwischen durch präparative FVT dargestellt[47].

3.1.2. Thermische Isomerisierungen am Modell der Energiehyperfläche

Das Prinzip der FVT beruht darauf, daß ein Molekül bei einem Stoß an die beheizte Innenwand des Quarzrohres in einen Anregungszustand angehoben wird und sich mangels eines Reaktionspartners intramolekular stabilisieren muß. Nach dem Übergang in ein höheres Schwingungsniveau stehen der angeregten Spezies meist mehrere Wege der Desaktivierung offen. Man definiert für das Molekül eine Energiehyperfläche[48]. Die Täler, d.h. die Energiemulden, entsprechen den mehr oder weniger stabilen Zuständen, die Bergsättel den Übergangszuständen.
Entscheidend für den Reaktionsweg ist die energetische Lage und Umgebung des jeweiligen Isomeren.Die Lage wird allein vom inneren Energieinhalt der Verbindung bestimmt. Dagegen ist die Höhe der umliegenden Energiebarrieren abhängig von der Energie der Übergangszustände für die gegenseitigen Isomerisierungen. Thermisch erlaubte, pericyclische Reaktionen zeichnen sich beispielsweise infolge des aromatischen Übergangszustandes durch niedere Aktivierungsenergien aus, radikalische Zwischenstufen äußern sich in hohen Energiebergen[49]. Viele Übergänge sind reversibel, das Gleichgewichtsverhältnis geht auf die energetische Lage der Isomeren zurück. Entsprechend dieser Darstellung werden Moleküle durch thermische Anregung soweit angehoben, daß sie über die Energieberge hin-

weg in andere Isomere übergehen, aber auch wieder zurückkehren können. Naturgemäß sind energetisch hochliegende Verbindungen bestrebt, in niedere Energiemulden überzuwechseln. Dabei müssen sie allerdings häufig Zwischenstufen durchlaufen, die noch wesentlich instabiler sein können als das Ausgangsmaterial. Durch Variation der FVT-Bedingungen ist es oft möglich, die hochreaktiven Zwischenstufen der thermodynamischen Kontrolle zu entziehen und die ansonsten nur intermediär gebildeten Thermolyseprodukte einzufrieren und zu identifizieren.

Aus dem Bild einer Energiehyperfläche heraus wird auch verständlich, warum bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Produktzusammensetzungen resultieren. Bei gemäßigten Temperaturen dominiert oft ein Reaktionsweg, der selektiv über den niedersten Energieberg verläuft. Durch höhere Energiezufuhr können weitere Energiebarrieren überwunden werden, so daß mehrere Reaktionswege gleichzeitig beschritten werden. Mit zunehmender Temperatur stehen also prinzipiell immer mehr Produktkanäle zur Verfügung. Bei zu intensiver Wärmezufuhr überwiegen dann radikalische Zwischenstufen und die Tendenz zur Aromatisierung unter Eliminierung eines Bruchstückes nimmt zu.

Zusätzlich zu den Primärreaktionen gewinnen die Folgereaktionen an Bedeutung. Die intermediär gebildeten Spezies besitzen nämlich weiterhin die hohe Anregungsenergie und können unter den gegebenen Umständen, d.h. ohne baldige Desaktivierung durch einen Stoßpartner, in andere Isomere übergehen. Solche Kaskaden lassen sich jedoch anhand der Produktzusammensetzungen bei unterschiedlichen Thermolysebedingungen erkennen und durch Vergleichsthermolysen mit den entsprechenden Intermediaten aufklären.

3.2. Blitzthermolysen der Cycloalkine

3.2.1. Versuchsbedingungen

Die Blitzthermolysen werden mit der in Abb. 3.1 schematisch angegebenen Apparatur durchgeführt. Aus apparativen Gründen mußten die Versuche an zwei unterschiedlichen Anlagen ausgeführt werden*(genaue Angaben im Experimentalteil).

Anlage		A	B
Quarzrohr:	Außendurchmesser:	29 mm	37 mm
	Länge :	660 mm	510 mm
Ofen :	beheizte Länge :	350 mm	300 mm

Das maximal eingestellte Vakuum beträgt etwa 2×10^{-3} Torr. Durch Abkühlen der leichtflüchtigen Alkine auf etwa -40°C läßt sich ein Druck von ungefähr 10^{-1} Torr einregulieren. Der Substanztransport erfolgt ohne Stickstoffstrom durch Molekulardestillation.
Die Thermolysebedingungen entsprechen einer Mittelstellung zwischen Knudsen- ($<10^{-3}$) und Poiseuille-Bereich. In den meisten Fällen wird mit Quarzfüllungen gearbeitet.

3.2.2 1,5-Cyclooctadien-3-in

Bei 500°C hat sich bereits die Hälfte des Dienins 6 umgelagert, bei 600°C ist es vollständig umgesetzt. Hauptprodukte sind eindeutig Styrol 41 und Cyclooctatetraen 42. Mit zunehmender Temperatur geht der Anteil des Cyclooctatetraens zugunsten des Aromaten zurück (Tab. 3.1).

* Herrn Prof. K.-P. Zeller sei für die Bereitstellung der FVT-Anlage B gedankt

Tab. 3.1: Blitzvakuumthermolysen von 1,5-Cyclooctadien-3-in 6

FVT-Bedingungen	Thermolyse-umsatz	41	42	C_8H_8-KW	47	48
500°C 10^{-1} Torr (I) Quarzfüllung Anlage B	50	70	30	/	/	/
500°C 10^{-1} Torr (II) Quarzfüllung Anlage A	70	43	42	/	7	8
610°C $5x10^{-2}$ Torr (III) Quarzfüllung Anlage A	100	59	18	4	12	7
650°C $4x10^{-2}$ Torr (IV) ohne Quarzfüllung Anlage A	100	80	8	8	3	1
900°C $7x10^{-2}$ Torr (V) Quarzfüllung Anlage A	100	80	/	/	20	/

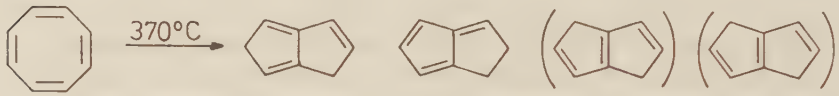
Unter den Bedingungen der FVT I entsteht neben 41 und 42 eine nicht identifizierte Verbindung. (Bei geringen Thermolyseumsätzen stehen nur entsprechend geringe Mengen der Isomerisierungsprodukte für die spektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung, zudem beeinträchtigt das sich nachträglich bildende Dimere des Dienins 6 die Aufklärung)

In höheren Temperaturbereichen steigt naturgemäß die Bildung aromatischer Produkte an. Ab 500°C tauchen daher Benzol und in geringem Ausmaß auch Toluol in den Pyrolysaten auf. Besonders auffällig tritt diese Tatsache unter den drastischen Bedingungen der FVT V (900°C) in Erscheinung, wo neben Styrol nur noch Benzol zu finden ist. Dies steht im Einklang mit vielen anderen FVT-Arbeiten, die als Endprodukte der C_8H_8-Reihe bei höheren Temperaturen immer Styrol und Benzol finden[35,36]. Styrol selbst zersetzt sich erst ab 700°C, Toluol ab 800°C allmählich zu höheren Aromaten und Benzol[50]. Interessant ist hier das Verhältnis von Cyclooctatetraen zu Styrol. Im Bereich von 500-650°C ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung zwischen Abnahme an Cyclooctatetraen und Zunahme an Styrol.

FVT-Temperatur	Styrol :	Cyclooctatetraen
500°C	50 :	50
610°C	77 :	23
650°C	91 :	9
900°C	100 :	0

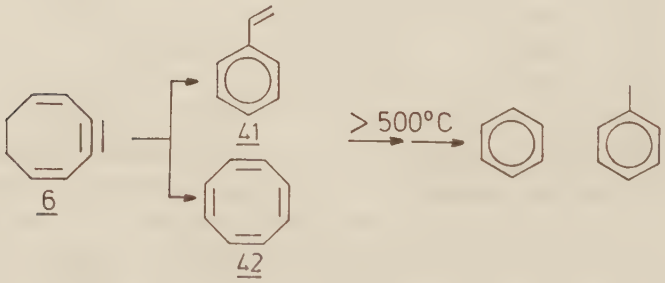
Dies gibt zuerst den Anschein, daß Cyclooctatetraen unter den gegebenen Bedingungen direkt in das aromatische Isomere übergeht. Tatsächlich findet man in Arbeiten[51-54] über das Pyrolyseverhalten des Cyclooctatetraens Anhaltspunkte für diesen Zusammenhang. Dudek[51] fand, daß Cyclooctatetraen bei 500°C fast vollständig in 1,5-Dhydropentalen (50 %), Benzol (30 %) und Styrol (15 %) umgelagert wird. Bei Jones[52] ist es bis 450°C stabil und lagert sich erst oberhalb 580°C vollkommen um. In beiden Fällen entsteht jedoch überwiegend Benzol bei höheren Thermolyseumsätzen. Übereinstimmend identifizieren beide Arbeitsgruppen 1,5-Dhydropentalen 43 als Hauptpyrolyseprodukt im Temperaturbereich von 450-520°C, Benzol als Hauptkomponente oberhalb 580°C. Bei niedrigen Thermolysetemperaturen entstehen ausschließlich Dihydropentalene[53], von denen nur die 1,2- und 1,5- Isomeren isolierbar sind. Durch Abfangreaktionen mit Hexafluorbutin-2

konnten für die COT-Blitzthermolyse bei 370°C vier der sechs möglichen Dihydropentalenisomere nachgewiesen werden.



42 → 43 (42%), 44 (16%), 45 (16%), 46 (3%)

Da 1,5-Dihydropentalen 43 erst bei höheren Temperaturen in Styrol übergeht[51], in den Dienin-Pyrolysaten aber kein 1,5-Dihydropentalen aufzufinden ist, kann man die nachträgliche Isomerisierung des Cyclooctatetraens ausschließen. Für die FVT des 1,5-Cyclooctadien-3-ins gilt somit folgendes Reaktionsschema:



Bei der Darstellung des Dienins durch normale Pyrolyse der Selenadiazolvorstufe bei 180°C entsteht Cyclooctatetraen in kleinen Mengen[31], Styrol kann dagegen nicht beobachtet werden. Dies beweist, daß bei niederen Temperaturen die thermische Isomerisierung zu 42 eindeutig bevorzugt ist.

3.2.3. 1,3-Cyclooctadien-6-in

Das Dienin 5 lagert sich bei 490°C etwa zu einem Viertel, bei 630°C zu fast 90 % in Styrol um. Neben Styrol können keine weiteren C_8H_8-Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Daß Cyclooctatetraen nicht gebildet wird, steht zwar im krassen Gegensatz zum Isomerisierungsverhalten des anderen Dienins 6, war aber zu erwarten, da es nie bei der Darstellung und bei Umsetzungen von 5 beobachtet wurde[30].
Aus apparativen Gründen konnten die Blitzthermolysen der beiden Dienine 5 und 6 nicht mit der gleichen FVT-Anlage durchgeführt werden. Außerdem wurden die Thermolysen des 1,3-Cyclooctadien-6-ins ohne Quarzfüllung vorgenommen. Folglich ist zwar der direkte Vergleich der Reaktionsumsätze in Abhängigkeit von der Temperatur nicht gegeben, der Unterschied im Isomerisierungsverhalten ist aber prägnant.

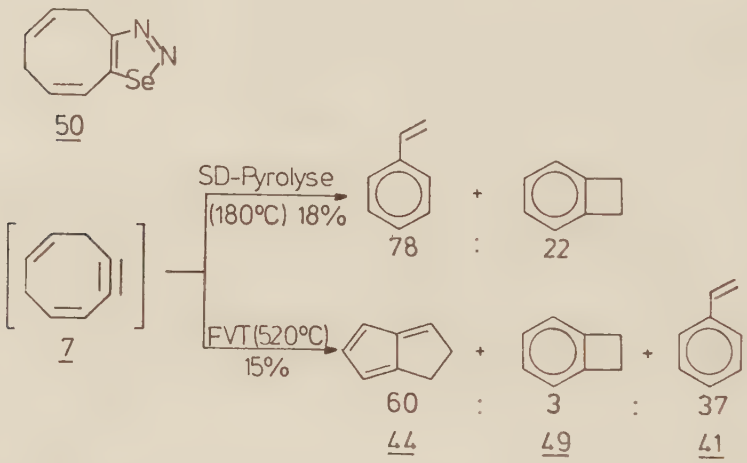
FVT-Bedingungen	5	41
I 260°C (5×10^{-1} Torr,B) ohne Quarzfüllung	100	0
II 490°C (10^{-2} Torr,B) ohne Quarzfüllung	73	27
III 630°C (10^{-2} Torr,B) ohne Quarzfüllung	12	88

3.2.4. Vergleich mit den Blitzthermolysen anderer C_8H_8-Cycloalkine

1,6-Cyclooctadien-3-in 7

Die Isolierung des Dienins 7 bei der Selenadiazolpyrolyse gelingt nicht, das Alkin geht spontan in Benzocyclobuten 49 und Styrol über. Daher wird das Pyrolysat der Selenadiazolvorstufe 50 direkt in das FVT-Quarzrohr eingeleitet.

Neben Polymeren und geringen Mengen an Selenverbindungen bilden sich zu etwa 15 % C_8H_8-Kohlenwasserstoffe, die als ein Gemisch aus 1,2-Dihydropentalen 44, Styrol und Benzocyclobuten 49 identifiziert werden können[32].



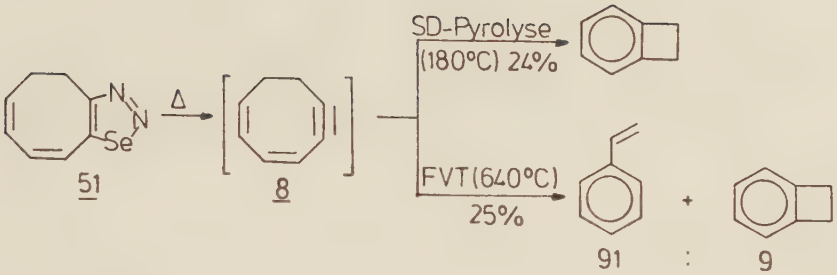
50

7

44 49 41

1,3-Cyclooctadien-5-in 8

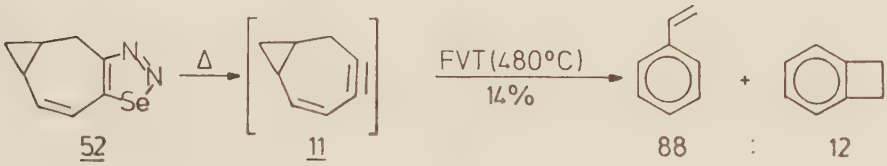
Genau wie beim Dienin 7 scheitert die Isolierung an der spontanen Umlagerung während der Selenadiazolpyrolyse, wobei hier im Gegensatz zu 7 ausschließlich Benzocyclobuten entsteht. Unter Blitzthermolysebedingungen bildet sich dagegen hauptsächlich Styrol[33]. Eine Isomerisierung des Benzocyclobuten zu Styrol bei diesen Temperaturen konnte mit Hilfe eines Kontrollexperiments ausgeschlossen werden. Die thermische Isomerisierung unter FVT-Bedingungen führt zu umgekehrten Benzocyclobuten : Styrol-Verhältnissen gegenüber den Selenadiazolpyrolysen.



51 8

Bicyclo [5.1.0] oct-2-en-4-in 11

Auch der Bicyclus 11, der ebenfalls bei der Selenadiazolpyrolyse nicht isolierbar ist, isomerisiert in der FVT zu Styrol und Benzocyclobuten[15].



52 11

Die bei den Blitzthermolysen der unsymmetrischen Dienine 7,8 und des bicyclischen Alkins 11 gefundenen Isomeren 1,2-Dihydropentalen und Benzocyclobuten können bei den symmetrischen Dieninen 5 und 6 nicht beobachtet werden. Ob noch weitere, äußerst instabile Zwischenstufen der C_8H_8-Reihe[55] intermediär auftreten, wäre nur durch FVT mit anschließender Matrixisolierung zu beantworten. Tab. 3.2 enthält eine vergleichende Übersicht über die thermischen Isomerisierungen der C_8H_8-Cycloalkine.

Tab. 3.2: Thermische Isomerisierungen von C_8H_8-Cycloalkinen; unter Blitzvakuumthermolyse-Bedingungen (FVT), während der Selenadiazolpyrolyse (SDP), thermische Stabilität bei Raumtemperatur (RT)

a, FVT der nichtisolierbaren Cycloalkine direkt nach der Bildung während der SDP (in situ)

b, bezogen auf die eingesetzte Selenadiazolmenge.

	Bedingungen	Thermolyse-umsatz	41	42	44	49	Therm. Stabilität (RT)
5	FVT 490°C (10^{-1} Torr)	73	100	/	/	/	$\tau(1/2)$ = 5h (rein)[30], tagelang (0.3 m)[30]
6	FVT 500°C (10^{-1} Torr)	70	43	42	/	/	$\tau(1/2)$ = 2h (0.3 m)[31], Dimerisation
	SDP 180°C	(10)[b]	/	5	/	/	
7	[a] FVT[32] 520°C ($3x10^{-1}$ Torr)	(15)[b]	37	/	60	3	instabil
	SDP[32] 180°C	(18)[b]	78	/	/	22	
8	[a] FVT[33] 640°C ($3x10^{-1}$ Torr)	(25)[b]	91	/	/	9	instabil
	SDP[33] 180°C	(24)[b]	/	/	/	100	
11	[a] FVT[15] 480°C ($3x10^{-1}$ Torr)	(14)[b]	88	/	/	12	instabil

3.2.5 Cycloocten-3-in

Die Blitzthermolyse des Enins 4 führt zu einer Vielzahl von C_8H_{10}-Kohlenwasserstoffen. Bei schonenden Bedingungen(<500°C) sind sechs C_8H_{10}-Isomere in relativ guten Mengen nachweisbar: 1,3,5-Cyclooctatrien 53, Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]-oct-3-en-54, die drei isomeren Vinylcyclohexa-1,3-diene 55-57 und eine nicht identifizierte C_8H_{10}-Verbindung. Bis 300°C erfolgt keine Umsetzung des Enins, bei 450°C hat es etwa zur Hälfte und bei 530°C vollständig abreagiert. Mit steigender Temperatur entstehen bevorzugt die beiden konjugierten Vinylcyclohexadiene 56 und 57 auf Kosten der anderen Isomeren.
Tab. 3.3 gibt eine Übersicht über die Blitzthermolysen des Enins.

Tab. 3.3: FVT von Cycloocten-3-in 4
Isomerisierungen (in %) bezogen auf
100 % Thermolyseumsatz

FVT-Bedingungen	Thermolyse-umsatz	53	54	55	56	57	C_8H_{10} KW	47
300°C $7x10^{-2}$ Torr (I) Quarzfüllung Anlage A	0	/	/	/	/	/	/	/
440°C $3x10^{-2}$ Torr (II) Quarzfüllung Anlage A	45	45	11	9	11	4	18	2
530°C $7x10^{-2}$ Torr (III) Quarzfüllung Anlage A	100	/	/	/	66	29	/	5
600°C $7x10^{-2}$ Torr (IV) Quarzfüllung Anlage A	100	/	/	4	57	18	/	21

Die Ergebnisse werden leicht interpretierbar durch das Auftreten des 1,3,5-Cyclooctatriens. Doering und Roth[56] erhielten bei ihren ausführlichen Arbeiten über das Thermolyseverhalten des Triens 53 im Strömungsrohr vergleichbare Produktzusammensetzungen. Daher sollen hier die Resultate dieser Untersuchungen kurz zusammengefaßt (Abb. 3.2) und der Enin-FVT gegenübergestellt werden:

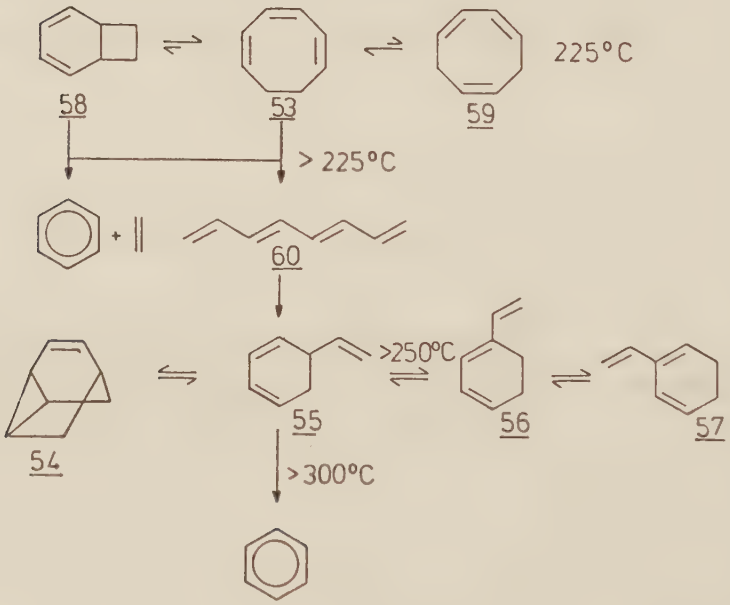
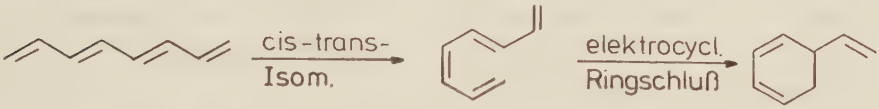


Abb. 3.2: Thermolyseverhalten des 1,3,5-Cyclooctatriens 53 im Ströhmungsrohr[56]

1,3,5-Cyclooctatrien steht bei 225°C mit seinem Valenztautomeren Bicyclo [4.2.0] octa-2.4-dien 58 und dem isomeren 1,3,6-Trien 59 in einem sich schnell einstellenden, thermischen Gleichgewicht, bei dem es jedoch eindeutig die Hauptkomponente darstellt. Oberhalb dieser Temperatur tritt Ringöffnung zum all-trans-Octatetraen-1,3,5,7 60 ein, das unter den gegebenen Bedingungen zum 5-Vinylcyclohexa-1,3-dien 55 cyclisiert und anschließend in den Tricyclus 54 übergeht. Analogthermolysen zeigen, daß das ausschließlich gebildete all-trans-Isomere 60 in der Gasphase bei 200°C mit meßbarer Geschwindigkeit zum Tricyclus 54 isomerisiert und daß 5-Vinylcyclohexadien 55, das sich bereits bei 170°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit in 54 umlagert, mit Sicherheit die Zwischenstufe dieser 60 → 54-Isomerisierung darstellt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die der Cyclisierung vorgelagerte cis-trans-Isomerisierung des all-trans-Tetraens 60. Die Cyclisierung selbst dürfte ein leicht verlaufender Prozeß sein in Analogie zum Ringschluß von 1,3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien, für den eine Aktivierungsenergie von 29,4 kcal/mol ausreicht.



60 55

5-Vinylcyclohexadien 55 bildet den Mittelpunkt eines Gleichgewichtssystems mit dem Tricyclus 54 und den stellungsisomeren Vinylverbindungen 56 und 57. Bis 250°C überwiegt die intramolekulare Diels-Alder-Addition 55 → 54, die auch an einer Ni-Säule beobachtet wird[57].

54 ⇌ 55

Oberhalb 250°C steht 55 noch zusätzlich mit 56 und 57 im Gleichgewicht, eine Folge der häufig zu beobachtenden thermischen Isomerisierung substituierter 1,3-Cyclohexadiene. Bei noch höheren Temperaturen (>300°C) setzt die irreversible Bildung aromatischer Produkte ein.
Die angegebenen Gleichgewichtsverhältnisse und Produktzusammensetzungen der Strömungsrohrthermolysen des Triens 53 stimmen in überzeugender Weise mit den bei den Enin-Blitzthermolysen gefundenen Ergebnissen überein. Aufgrund der schonenden Arbeitsmethodik laufen die Isomerisierungen hier erst bei höheren Temperaturen ab.
Ausgangspunkt der Isomerisierungskaskaden des Cycloocten-3-ins ist also das 1,3,5-Cyclooctatrien. Tatsächlich findet man bei der normalen Pyrolyse der Selenadiazolvorstufe 33 bei 180°C unter bestimmten Umständen bis zu 50 % des Triens, so daß dieses Isomer auf jeden Fall den Hauptproduktkanal der thermischen Isomerisierung darstellt.
Zu Vergleichszwecken werden daher auch Blitzthermolysen des Triens unter den gleichen Bedingungen durchgeführt (Tab. 3.4). Bis 400°C erfolgt überhaupt keine Umlagerung, bei 450°C ist noch etwa die Hälfte vorhanden und bei 570°C ist kein Trien mehr zu finden. Dementsprechend ist es verständlich, daß oberhalb 530°C kein Trien mehr in den Enin-Pyrolysaten nachweisbar ist. Übereinstimmend mit den FVT des Enins entstehen in den unteren Temperaturbereichen bevorzugt 54 und 55, während sich mit zunehmendem Reaktionsumsatz das Verhältnis zugunsten der beiden durchkonjugierten Vinylverbindungen 56 und 57 verschiebt.

Tab. 3.4: FVT von 1,3,5-Cyclooctatrien 53
Isomerisierungen (in %) bezogen auf
100 % Thermolyseumsatz

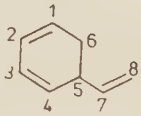
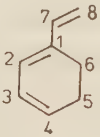
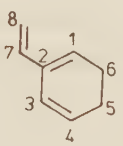
FVT-Bedingungen	Thermolyse umsatz	54	55	56	57	C_8H_{10} KW	47
400°C 10^{-1} Torr (I) Quarzfüllung Anlage A	0	/	/	/	/	/	/
470°C $2x10^{-1}$ Torr (II) Quarzfüllung Anlage A	38	31	24	24	8	5	8
450°C 10^{-1} Torr (III) Quarzfüllung Anlage A	57	11	21	54	14	/	/
570°C 10^{-1} Torr (IV) Quarzfüllung Anlage A	100	/	5	61	20	/	14

Die Aufklärung der Thermolyseprodukte dieses Cycloalkins bedarf einer aufwendigen Analytik. Zum einen erschwert die Vielzahl der entstehenden C_8H_{10}-Isomere die Trennung und spektroskopische Identifizierung, zum anderen erhält man aufgrund der geringen Enin-Eingabemengen (50-100 mg) nur jeweils kleine Ausbeuten der Isomerisierungsprodukte.
Die Trennung der drei stellungsisomeren Vinyl-cyclohexadiene und des Tricyclus erfolgt mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie.*

*) Herrn Prof. Dr. Pauschmann danke ich für die Bereitstellung des Gerätes für die präparative Gaschromatographie.

Allerdings besitzen die beiden durchkonjugierten Verbindungen 56 und 57 praktisch identische Retentionszeiten und sind daher mit dieser Methode nicht voneinander trennbar. Selbst mit einer 25 m langen Kapillarsäule gelingt es nicht, die Peaks von 56 und 57 bei niederen Temperaturen genügend zu separieren.
Anhand der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Hochfeldspektren lassen sich die beiden Vinylverbindungen auch im Gemisch eindeutig identifizieren. 54 und 55 können dagegen sauber isoliert und vermessen werden. In Tab. 3.5 sind die Protonenresonanzen der Thermolyseprodukte zusammengestellt. Alle ^{1}H-Signalzuordnungen wurden durch eine Vielzahl an Doppelresonanzexperimenten abgesichert. Die vollständige ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Charakterisierung der vier C_8H_{10}-Isomeren befindet sich im experimentellen Teil.
Speziell der Tricyclus 54[58] beinhaltet interessante chemische Verschiebungen und Kopplungsparameter. Das Dublett bei höchstem Feld (0,79 ppm) wurde bei früheren Messungen den Cyclopropanprotonen zugeordnet. Aus Doppelresonanzexperimenten geht jedoch eindeutig hervor, daß dieses Signal von den Methylenprotonen H_n herrührt. Die Hochfeldverschiebung wird durch Eintauchen der Wasserstoffatome in den Anisotropiebereich der Doppelbindung verursacht[61]. Aufgrund der speziellen Geometrie dieser Verbindung fallen einige Kopplungskonstanten weg oder werden so weit reduziert, daß sie nicht mehr zu einer meßbaren Aufspaltung führen. Dies führt zu einer starken Vereinfachung des Aufspaltungsmusters, so daß die Methylenprotonen H_{6n}, H_{8n} und die Wasserstoffatome H_1, H_7 am Cyclopropanring nur zu Dubletts, die beiden anderen Methylenprotonen H_{6x}, H_{8x} zu Quartetts aufgespalten sind.

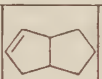
Tab. 3.5: ^{1}H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Thermolyseprodukte des Cycloocten-3-ins

Proton	54[58]	 55[56a,59]	 56[56b]	 57[60]
1-H	1.46	5.51	-	5.96
2-H	1.66	5.7	5.96	-
3-H	5.94	5.7	5.8	6.25
4-H	5.94	5.60	5.8	5.77
5-H	2.56	2.78	2.25 (2)	2.15 (2)
6-H	1.60(x) 0.79(n)	2.15/ 1.96	2.34 (2)	2.25 (2)
7-H	1.46	5.7	6.41	6.29
8-H	1.60(x) 0.79(n)	4.89(a) 4.82(b)	5.21 (a) 5.03 (b)	5.22 (a) 4.94 (b)

3.2.6. Cyclooctin

Cyclooctin isomerisiert unter FVT-Bedingungen hauptsächlich zu 1,3-Cyclooctadien 61 und Bicyclo [3.3.0] oct-2-en 62. Unterhalb 500°C macht sich keine Umlagerung bemerkbar und bei 650°C sind erst etwa 80 % umgesetzt (Tab. 3.6). Im unteren Temperaturbereich entstehen die beiden genannten Isomeren zu gleichen Teilen.

Tab. 3.6: FVT von Cyclooctin 1

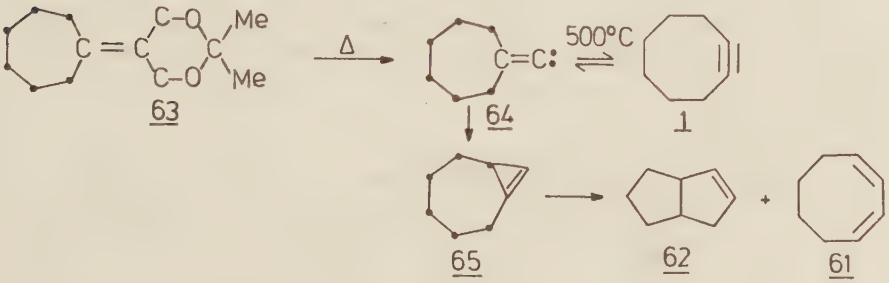
FVT-Bedingungen	Thermolyse-umsatz	61	 62	C_8H_{10} KW	47	48
480°C $7x10^{-2}$ Torr, B (I) Quarzfüllung	0	/	/	/	/	/
650°C $1,5x10^{-2}$Torr,B (II)	40	25	20	25	7	23
650°C $7x10^{-2}$ Torr, A (III) Quarzfüllung	80[a]	45	31	5	7	12
650°C 10^{-1} Torr, B (IV) Quarzfüllung	96[b]	41	43	2	6	8
800°C $9x10^{-2}$ Torr, A (V) Quarzfüllung	100[c]	4	25	6	33	32

a) Im GC-MS noch 20 andere C_8H_{12}-Isomere (insgesamt kleiner Anteil)

b) Im GC-MS noch vier weitere C_8H_{12}-Isomere (zusammen ca. 10 %)

c) Etwa 5 % eines weiteren C_8H_{12}-Isomers, wahrscheinlich Folgeprodukt

Das Verhältnis wird mit zunehmender Temperatur zum Bicyclus hin verschoben, bei 800°C ist fast kein Dien mehr zu finden. Vergleichsblitzthermolysen mit 1,3-Cyclooctadien zeigen eindeutig, daß eine thermische Isomerisierung des Diens zum Bicyclus unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfindet, da das Dien bei 630°C quasi unverändert durch das Heizrohr hindurchdestilliert. Bei noch höheren Temperaturen ist diese Umlagerung, die durch Einwirkung eines Katalysators schon öfters beschrieben wurde[62], nicht auszuschließen.
Mit steigender Temperatur wird erwartungsgemäß der Anteil an Benzol und Toluol höher und erreicht bei den sehr drastischen Bedingungen von 800°C zusammen etwa zwei Drittel des Gesamtumsatzes.
Brown[63] hat im Zusammenhang mit den Pyrolysen von Meldrum-Säuren 63[64] das Thermolyseverhalten cyclischer Alkine bereits vor Jahren untersucht und kam zu entsprechenden Resultaten. Der Autor postuliert ein thermisches Gleichgewicht zwischen Cyclooctin und dem Cycloheptilidencarben 64, das in den Bicyclus 62 und in das Dien 61 übergeht. Bei Kontrollthermolysen mit Cyclooctin fand Brown genau die gleichen Produkte, jedoch konnte die vorgeschlagene Cyclopropen-Zwischenstufe 65 niemals nachgewiesen werden.



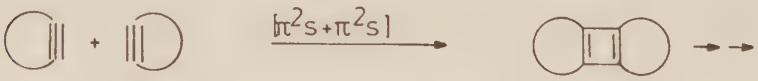
Die Umlagerung zu Cyclooctadien und Bicyclo [3.3.0] oct-2-en ist bei der Dehydrobromierung[65] verschiedener Vorstufen zur Darstellung des Cyclooctins schon mehrfach beobachtet worden.

3.3. Mechanistische Aspekte

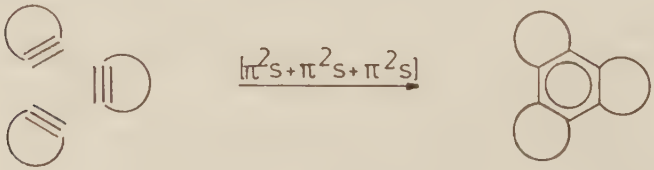
3.3.1. Pericyclische Reaktionen mit Dreifachbindungen

Die erhöhte Reaktivität der gespannten Dreifachbindung macht sich meist in Di- und Trimerisationen der Cycloalkine bemerkbar und führt bei ungesättigten Systemen schließlich zur Polymerisation. Viele Cycloalkine neigen zur Trimerisation unter Ausbildung eines aromatischen Systems[3a, 13]. Dimerisationen, die ohnehin symmetrieverboten sind, bedingen intermediär die Bildung von Cyclobutadienzwischenstufen. Dennoch gibt es Beispiele für diesen Reaktionsweg[11,66]. Im Fall des Cyclohexins werden Tetramere gefunden[3c], bei Cycloheptin sogar Hexamere[4c].
Andererseits findet bei 1,3-Cyclooctadien-5-in 8 und 1,4-Cyclooctadien-7-in 7 keine Oligomerisation statt, da die Aktivierungsenergie für die konkurrierende, intramolekulare Umlagerung sehr niedrig liegt. Wegen der großen Isomerisierungstendenz sind die beiden Dienine bei der normalen Pyrolyse der entsprechenden Selenadiazole nicht isolierbar, sondern lagern sich sofort zu Styrol bzw. Benzocyclobuten um[32,33].

Dimerisierung:

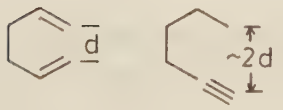


Trimerisierung:

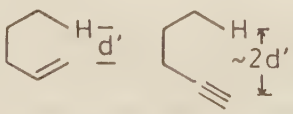


Cycloalkine versuchen also in der Regel, in reiner Form oder in konzentrierten Lösungen, ihre Ringspannung durch intermolekulare Reaktionen abzubauen. Unter den Bedingungen der FVT, d.h. bei höchster Verdünnung in der Gasphase, sind die thermisch labilen Moleküle gezwungen, intramolekular abzureagieren. Die hohe innere Energie gespannter cyclischer Alkine legt radikalische Reaktionsschritte nahe, besonders bei der großen, momentanen Energiezufuhr in der FVT. Die bisher erschienenen Arbeiten über Blitzthermolysen von acyclischen Alkinen favorisieren jedoch eindeutig konzertierte Reaktionen bei normalen FVT-Bedingungen[67]. Dementsprechend beschränkt sich die anschließende Diskussion bewußt auf pericyclische Mechanismen.
Dreifachbindungen besitzen in bezug auf pericyclische Reaktionen eine etwas höhere Reaktivität als Doppelbindungen. Aus einer Vielzahl an Vergleichsstudien geht hervor, daß ungesättigte Alkine bis zu siebenmal schneller intramolekular reagieren als ihre olefinischen Analoga[67]. Aus sterischen Gründen sollten Alkine höhere Aktivierungsbarrieren und langsamere Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, da die Reaktionszentren infolge der linearen Anordnung an der Dreifachbindung weiter voneinander entfernt liegen als in den entsprechenden Alkenen. Für die Ausbildung des sechsgliedrigen Übergangszustandes, der Voraussetzung für die meisten, thermisch erlaubten, konzertierten Reaktionen ist, ergeben sich näherungsweise folgende Abstände:

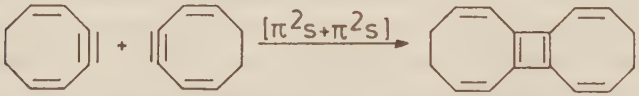
Cope-Umlagerung



Retro-En-Reaktion



Die Energie, die für die Annäherung der Dreifachbindung und ihre Einbeziehung in den cyclischen Übergangszustand benötigt wird, kann durch die höhere energetische Lage der Dreifachbindung ausgeglichen bzw. überkompensiert werden. In gespannten cyclischen Alkinen verstärkt sich dieser Effekt. Zum einen reduzieren sich durch die Cyclisierung die intramolekularen Abstände, zum anderen steigt die Orbitalenergie der Dreifachbindung, da die geometrische Ringspannung ungesättigter Alkine, wie bereits erwähnt, überwiegend von der CH_2-C≡C-CH_2-Gruppierung aufgenommen wird. Ausgangspunkt pericyclischer Reaktionen in ungesättigten Cycloalkinen ist also die Dreifachbindung. Besonders signifikant kommt dieses Reaktionsverhalten im Fall des 1,5-Cyclooctadien-3-ins 6 zum Ausdruck, wo die symmetrieverbotene [$_{\pi}2_s$ + $_{\pi}2_s$] -Dimerisation an den Dreifachbindungen gegenüber der Diels-Alder-Addition eindeutig bevorzugt ist[66].



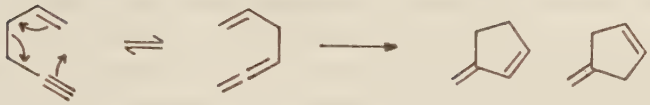
Offenkettige Alkine

Für offenkettige Alkine sind in der Literatur folgende, intramolekulare, pericyclische Reaktionen beschrieben[67].

-Cope-Umlagerung

Eine große Zahl von Arbeiten belegt die Cope-Umlagerung von γ-ungesättigten Alkinen zu Allenen, die dann meist unter Cyclisierung weiterreagieren.

(68)



(69)

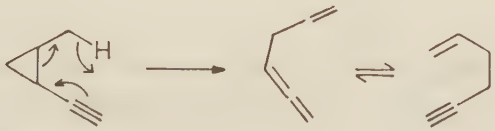
-En-Reaktion

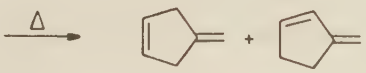
Hierbei verläuft die Elektronenverschiebung nicht über eine geschlossene Kohlenstoffkette, sondern über räumliche Wechselwirkungen, wie sie für intermolekulare Reaktionen typisch sind.

(70)

-Retro-En-Reaktion

Dieser Reaktionstyp, der in Alkinen mit Heteroatomen häufig beobachtet wird, tritt in reinen Kohlenwasserstoffen selten auf. Ausschlaggebend ist hier die Aufhebung der Ringspannung.

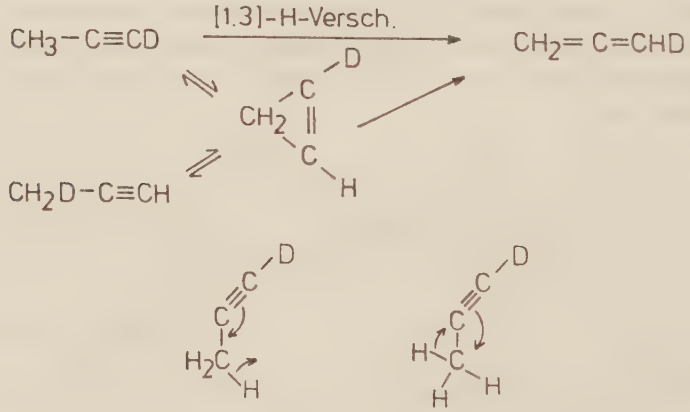




(71)

-Alkin-Allen-Umlagerung

Die Isomerisierung einer Dreifachbindung zum Allensystem vollzieht sich katalytisch an Metallen und besonders leicht durch Einwirkung starker Basen. Thermisch wird sie dagegen erst bei höheren Temperaturen beobachtet. Beispielsweise lagert sich Propin oberhalb 500°C in Allen um[72]. Als Mechanismus für die 1,3-H-Wanderung wird eine symmetrieverbotene, suprafaciale [1,3]-H-Verschiebung angenommen. Zusätzlich tritt bei diesen Temperaturen Deuteriumaustausch von CH_3-C≡CD zu CH_2D-C≡CH ein, was auf Cyclopropen als Zwischenstufe schließen läßt[73].



-Alkin-Methylencarben-Umlagerung

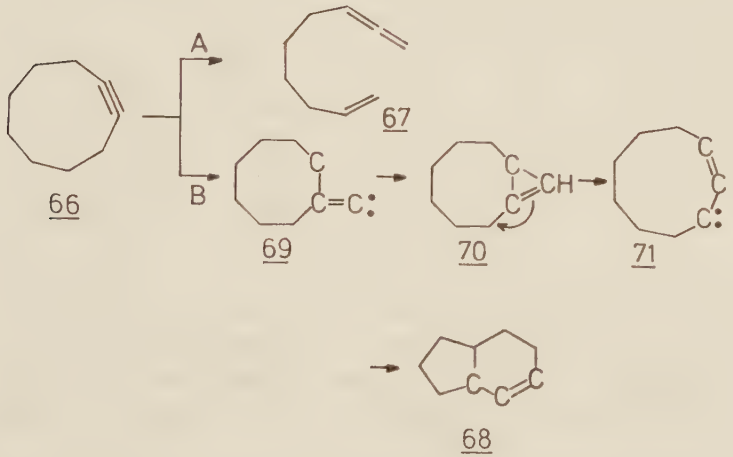
Die Umlagerung von Methylencarbenen zu Alkinen ist schon seit langem bekannt, zumal die Carbene um etwa 40 kcal/mol energiereicher sind. Dagegen wurden umgekehrte Umwandlungen nur selten beschrieben[63,74].

Voraussetzung für die 1,2-Verschiebung ist eine ungewöhnlich starke Verbiegung der linearen C-C≡C-Gruppierung. Bei offenkettigen Alkinen dürfte dieser Reaktionstyp daher erst bei sehr hohen Temperaturen eine Konkurrenzreaktion werden.

$R_2C = C : \rightleftharpoons R - C \equiv C - R$

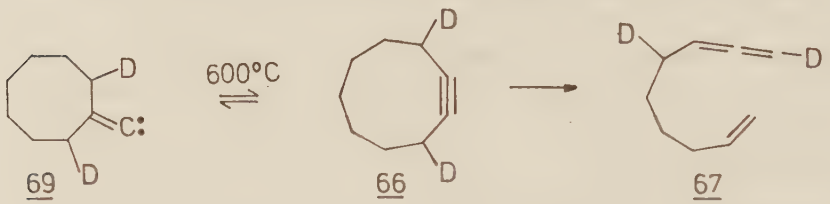
Cyclische Alkine

Außer der eigenen Arbeitsgruppe hat sich bisher lediglich R.F.C. Brown[63] mit Blitzthermolysen gespannter cyclischer Alkine befaßt. Brown postuliert für die Isomerisierung von Cycloalkinen mittlerer Ringgröße zwei alternative Mechanismen, die 1,5-H-Verschiebung (A) und die Alkin-Methylencarben-Umlagerung (B).



Die Thermolyse von Cyclononin 66 bei 600°C führt zu 1,2,8-Nonatrien 67 und dem Bicyclus 68. Für die Entstehung des Bicyclus nimmt der Autor ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Alkin und Methylencarben 69 an, das über die Cyclopropenstufe 70 und das Carben 71 weiterreagiert.

Das Trien 67 entstammt einer intramolekularen Retro-En-Reaktion, was durch ein Kontrollexperiment, ausgehend vom zweifach deuterierten Carben 69, nachgewiesen werden konnte.



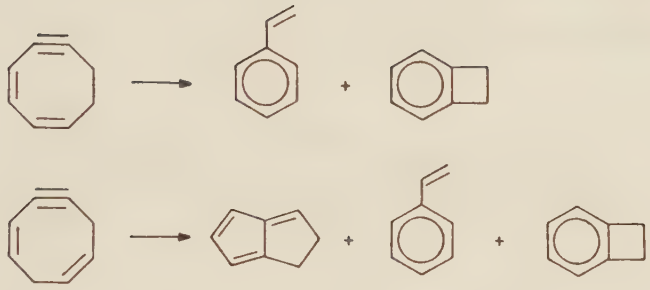
69 66 67

Ähnliche Ergebnisse erhielt Crandall[75a] bei der Thermolyse (640°C) des 1,2-Cyclononadiens 72, was ein intermediäres Auftreten dieser Spezies[75b] wahrscheinlich macht, jedoch fand Brown in seinen Experimenten keinen Hinweis auf das Allen. Ebenso fehlte jegliche Spur von 1,3-Cyclononadien.

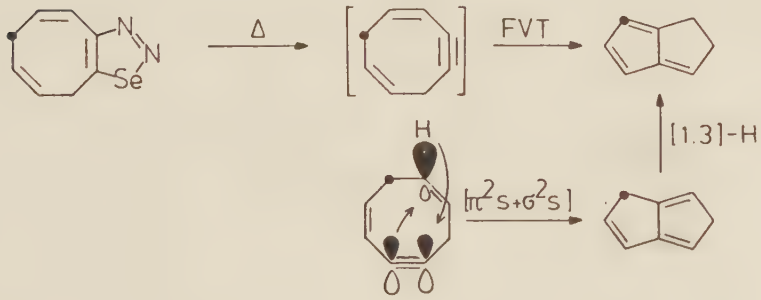
72 67 68' 68

Cyclooctin 1 isomerisiert dagegen zu Bicyclo [3.3.0] oct-2-en 62 und 1,3-Cyclooctadien 61, nicht jedoch zu 1.2.8-Octatrien[63]. Brown erklärt die Bildung der beiden Produkte wiederum mit Hilfe einer Alkin-Methylencarben-Umlagerung.

Die bisherigen Blitzthermolysen von Achtringalkinen im eigenen Arbeitskreis enthalten keine Hinweise auf das intermediäre Auftreten dieser Umlagerung. In allen Fällen können die Isomerisierungen auf elektrocyclische Reaktionen sowie [1,3]- und [1,5]-H-Verschiebungen zurückgeführt werden, wie bereits die Arbeiten über 1,3-Cyclooctadien-5-in 8 und 1,4-Cyclooctadien-6-in 7 zeigten[32,33].

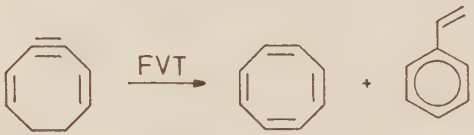


Das besondere Interesse gilt hierbei der Entstehung des 1,2-Dihydropentalens 44. Ein Kontrollexperiment mit der ^{13}C-markierten Selenadiazolvorstufe 39, bei dem über die Hälfte der Markierung in der angegebenen Position in 44 zu finden ist, stützt den vorgeschlagenen Mechanismus[76].



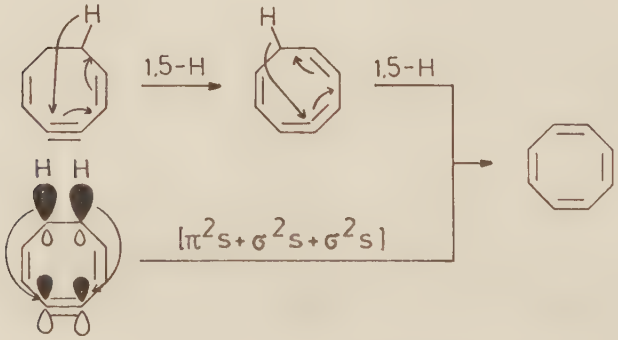
3.3.2. Mechanistische Vorstellungen für die Blitzvakuumthermolysen der untersuchten Alkine

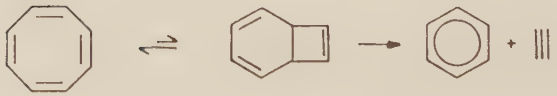
1,5-Cyclooctadien-3-in 6



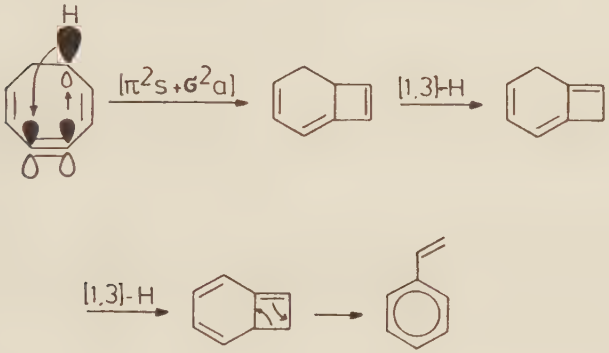
6 42 41

Die Bildung des Cyclooctatetraens erfolgt durch zwei aufeinanderfolgende [1,5]-H-Verschiebungen oder alternativ durch eine $[\pi^2_s+\sigma^2_s+\sigma^2_s]$-Reaktion, wie sie bei der Wasserstoffübertragung von Diimin auf Doppelbindungen[77] gefunden wird. Das Valenztautomere[78] des Cyclooctatetraens fragmentiert bei höheren Temperaturen zu Benzol und Acetylen.

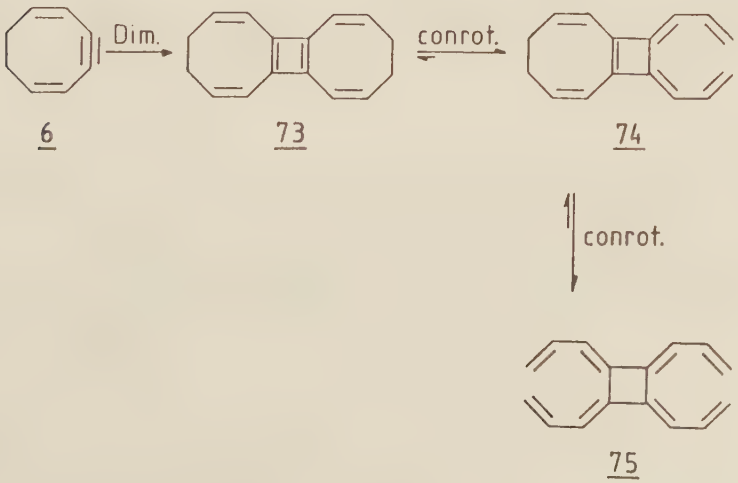




Das Auftreten des Styrols läßt sich durch eine Reaktionsfolge erklären, die von einer $[{}_{\pi}2_{s}+{}_{\sigma}2_{a}]$-Reaktion der Dreifachbindung mit einer gegenüberliegenden σ-Komponente eingeleitet wird.

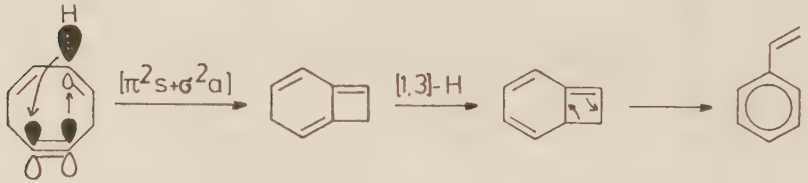


Intermolekular reagiert das Alkin praktisch quantitativ in einer $[{}_{\pi}2_{s}+{}_{\pi}2_{s}]$-Addition zum Cyclobutadiensystem 73[66]. An die Dimerisierung schließt sich die spontane elektrocyclische Ringöffnung zum isolierbaren 74 und schließlich der allmähliche Übergang zum instabilen 4-Radialensystem 75 an, das rasch polymerisiert.



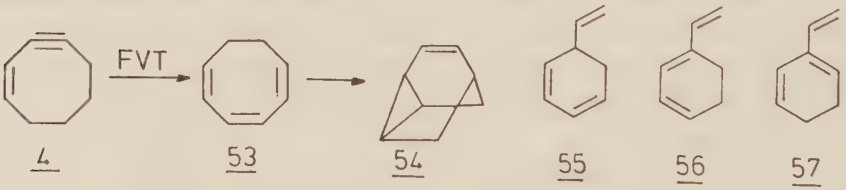
1,3-Cyclooctadien-6-in 5

Dieses Alkin lagert sich während der Blitzthermolyse ausschließlich in Styrol um. In Anlehnung an das isomere Dienin 6 ist folgender Reaktionsablauf denkbar:



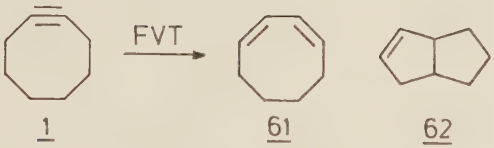
Im Gegensatz zu 6 erfolgt hier keine Dimerisierung, daher kann 5 wochenlang in Lösung aufbewahrt werden. Die dabei fortschreitende Zersetzung verläuft uneinheitlich.

Cycloocten-3-in 4



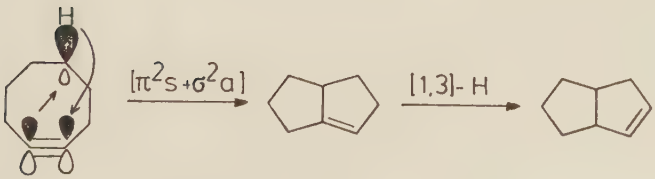
Die Isomerisierungsprodukte leiten sich allesamt vom 1,3,5-Cyclooctatrien 53 ab, daher interessiert hier nur die Umwandlung des Enins in diesen C_8H_{10}-Kohlenwasserstoff. Prinzipiell kann die Bildung des 1,3,5-Cyclooctatriens sowohl durch [1,3]- wie [1,5]-H-Verschiebungen erreicht werden.

Cyclooctin 1



1 61 62

Beim Grundkörper der Achtringalkinreihe erscheint die zweifache [1,3]-H-Verschiebung zum 1,3-Dien plausibel. In höheren Temperaturbereichen überwiegt die Bildung des Bicyclus, die sich durch eine $[{}_{\pi}2_{s}+{}_{\sigma}2_{a}]$-Reaktion mit nachfolgender 1,3 -H-Verschiebung erklären läßt.



Schlußbetrachtung

Stellt man die Produkte der Cycloalkin-Thermolysen gegenüber, so fällt auf, daß 1, 4 und 6 jeweils in die um zwei Doppelbindungen höheren olefinischen Analoga übergehen, während bei 5, 7 und 8 dieser Effekt nicht eintritt. Dies deutet darauf hin, daß die zweifache [1,5]-H-Verschiebung bei denjenigen Molekülen, bei denen sie überhaupt möglich ist, bevorzugt abläuft. Bedingung für die [1,5]-H-Wanderung in Achtringalkinen ist ein konjugiertes Enin-System und zwei der Dreifachbindung gegenüberliegende Methylenwasserstoffe. Beide Voraussetzungen sind in 1,5-Cyclooctadien-3-in 6 und Cycloocten-3-in 4 ideal erfüllt, weshalb die Isomerisierungen zu Cyclooctatetraen bzw. 1,3,5-Cyclooctatrien schon bei relativ milden FVT-Bedingungen zu beobachten sind. Dagegen ist die [1,5]-H-Verschiebung in Cyclooctin zur Bildung des 1,3-Diens nicht möglich, da kein durchkonjugiertes π-System vorhanden ist. Aus diesem Grund bleibt neben radikalischen Mechanismen nur die thermisch verbotene, suprafaciale [1,3]-H-Verschiebung, was nicht zuletzt in den hohen Aktivierungsenergien für die Cyclooctinisomerisierung zum Ausdruck kommt.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, daß alle vorgeschlagenen Mechanismen Modellcharakter besitzen. Wie bereits angesprochen, lassen sich radikalische Zwischenstufen bei den verwendeten, hohen Isomerisierungstemperaturen nicht ausschließen.

1 4 6 5 7 8

4. Diels-Alder-Reaktionen hochgespannter Cycloalkine

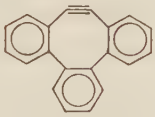
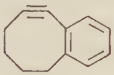
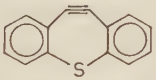
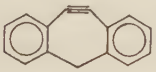
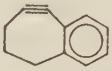
4.1. Fragmentierung von Cycloalkenoselenadiazolen in Anwesenheit von Dienkomponenten

4.1.1. Cycloadditionstendenz und Ausbeuten der intermediär gebildeten Cycloalkine

Cycloadditionsreaktionen von Cycloalkinen sind schon seit längerer Zeit bekannt[3,4]. In den meisten Fällen handelt es sich um Abfangreaktionen zum Nachweis der sehr reaktiven Spezies. Hochgespannte cyclische Alkine gehen leicht $[{}_{\pi}4_{s}+{}_{\pi}2_{s}]$ -Cycloadditionen mit Dienen ein[79]. Grund hierfür ist die große Reaktivität der Dreifachbindung, die durch die Deformation des in der Ringebene liegenden π_x-Orbitals erzeugt wird[12]. Infolge der hohen geometrischen Ringspannung wird die lineare C-C≡C-C-Gruppierung abgewinkelt, die benachbarten p_x-Kohlenstofforbitale werden auseinander gebogen, die Überlappung zwischen den beiden Funktionen läßt nach und es resultiert die Erhöhung der π_x-Orbitalenergie. Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Cycloalkine haben sich die leicht zugänglichen 1,2,3-Selenadiazole 22 bestens bewährt[38,80]. Die Spaltung des Selenadiazolringes unter Eliminierung von Stickstoff und Selen erfolgt thermisch (siehe 4.2), oder auch mit Butyllithium bei tiefen Temperaturen. Besonders hochgespannte Cycloalkine sind jedoch derart reaktiv, daß selbst bei -70°C die metallorganische Verbindung an die Dreifachbindung addiert wird.
Bei der Thermolyse lassen sich neben einer Vielzahl von Selenverbindungen und Di- und Trimeren unterschiedliche Mengen des Cycloalkins isolieren. Beispielsweise entstehen Cyclooctin 1 bis zu etwa 60 %, Cycloocten-3-in 4 bis zu 24 % und 1,5-Cyclooctadien-3-in 6 bis zu 10 %. Die Ausbeuten variieren hauptsächlich mit der Größe der Ringspannung, aber auch aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen. Ein nicht unerheblicher Teil des entstehenden Produkts oligomerisiert nämlich unter den drastischen Darstellungsbedingungen, wodurch die Ausbeute an isolierbarer Substanz reduziert wird.

Tab. 4.1: Pyrolyse der Cycloalkenoselenadiazole in Anwesenheit eines Abfängers (Ausbeute in %)

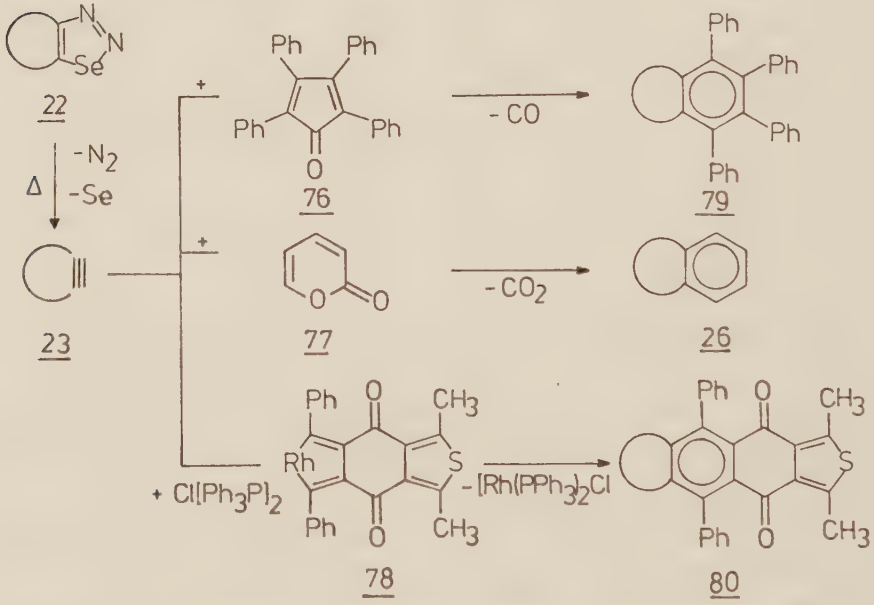
Intermediär entstehendes Alkin	Abfangverbindung			Isolierung in Abwesenheit eines Abfängers	
	Tetracyclon 76	2-Pyron 77	Rhodiumkomplex 78	Δ	BuLi
1	51[81]	74[81]		49[81]	85[81]
18	29[81]	11[81]		0	0
81	6[81]	4[81]		0	0
8	29[33]			0[a]	0
7	64[32]			0[b]	0
6	40[31]	53[31]	69[31]	10[31]	1[31]
4	58[12]			7[12]	19[12]
3	60[12]			12[12]	
2	54[12]			14[12]	50[12]

Intermediär entstehendes Alkin	Abfangverbindung			Isolierung in Abwesenheit eines Abfängers	
	Tetracyclon 76	2-Pyron 77	Rhodiumkomplex 78	Δ	BuLi
11	14[15]			0	0
13	40[16]			21[16]	
12	7[16]			0	
 82			52[83]	0	0
16	40[83]	60[84]		11[83]	56[83]
 17	54[85]	58[19]		7[85]	
 83	13[82]	4[82]	26[82]	0	0
 84	3[82]		6[82]	0	0
 85	11[19]			0	

a) 24% Benzocyclobuten

b) 18% C_8H_8 (Benzocyclobuten/Styrol 22:78)

Es liegt daher auf der Hand, die Pyrolysen der Selenadiazole in Anwesenheit eines Abfängers durchzuführen, um Auskunft darüber zu erhalten, wieviel Prozent der jeweiligen Cycloalkine tatsächlich entstehen.
Zweckmäßig werden dafür hochsiedende, thermisch resistente Diene eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich die cyclischen Diene Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) 76, 2-Pyron 77 und der Rhodiumkomplex 78 erwiesen. Anschließend an die Cycloaddition bildet sich durch Cycloeliminierung ein aromatisches System aus.



Tab. 4.1 gibt einen Überblick über Thermolysen verschiedener Selenadiazole in Anwesenheit der genannten Diene. Die Gegenüberstellung der Ausbeuten an Abfangprodukt und isolierbarer Substanz verdeutlicht die drastische Auswirkung der geometrischen Ringspannung auf Bildungstendenz und Lebensdauer der intermediär entstehenden Alkine. Allerdings sind hierbei thermodynamische und kinetische Stabilitäten streng zu unterscheiden.

4.1.2. Fragmentierungsverhalten der Cycloalkenoselenadiazole

Die thermische Spaltung der Selenadiazole setzt erst oberhalb 140°C effektiv ein. Neben dem erwünschten Produkt entstehen eine Reihe selenhaltiger Verbindungen wie 1,4-Diselenine 86, Selenophene 87, 1,3-Diselenole 88, 1,2,4-Triselenolane 89 und 1,2,4,5-Tetraselenine 90 (Abb. 4.1)[8,19,81-84].

Die Selenheterocyclen 88-90 sowie die Carbonsäureester 91 leiten sich von Selenoketenen 92' ab, die intermediär durch eine selenanaloge Wolff-Umlagerung der Diradikale 92 entstehen[8,38,86]. Während bei den schwefelanalogen Heterocyclen die Bildung des entsprechenden Thioketens nahezu quantitativ abläuft[87], erfolgt hier die Ringverengung nur in geringem Umfang.

Bisher wurde die Umlagerung von Selenadiazolen zu Selenoketenen nur photochemisch[8,88], baseninduziert[86] und in der Vakuumblitzpyrolyse[89] beobachtet, nicht jedoch bei der Thermolyse unter den genannten Bedingungen (< 200°C). Ausgangspunkt aller Folgeprodukte ist das Selen-1,3-Diradikal 92, das durch die energetisch begünstigte N_2-Eliminierung entsteht. Die Produktverteilung ist in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. Hauptprodukte sind jedoch immer das Cycloalkin 23 und das 1,4-Diselenin 86, das bevorzugt bei niederen Thermolysebedingungen (140 - 150°C) gebildet wird. Durch geeignete Reaktionsführung, d.h., Thermolyse über Kupferpulver bei 180°C (unter Stickstoffatmosphäre), wobei das entstehende Alkin durch Anlegen eines Vakuums sofort aus der heißen Zone in eine Kühlfalle abgezogen wird, gelingt es die Cycloalkin-Ausbeute zu optimieren.

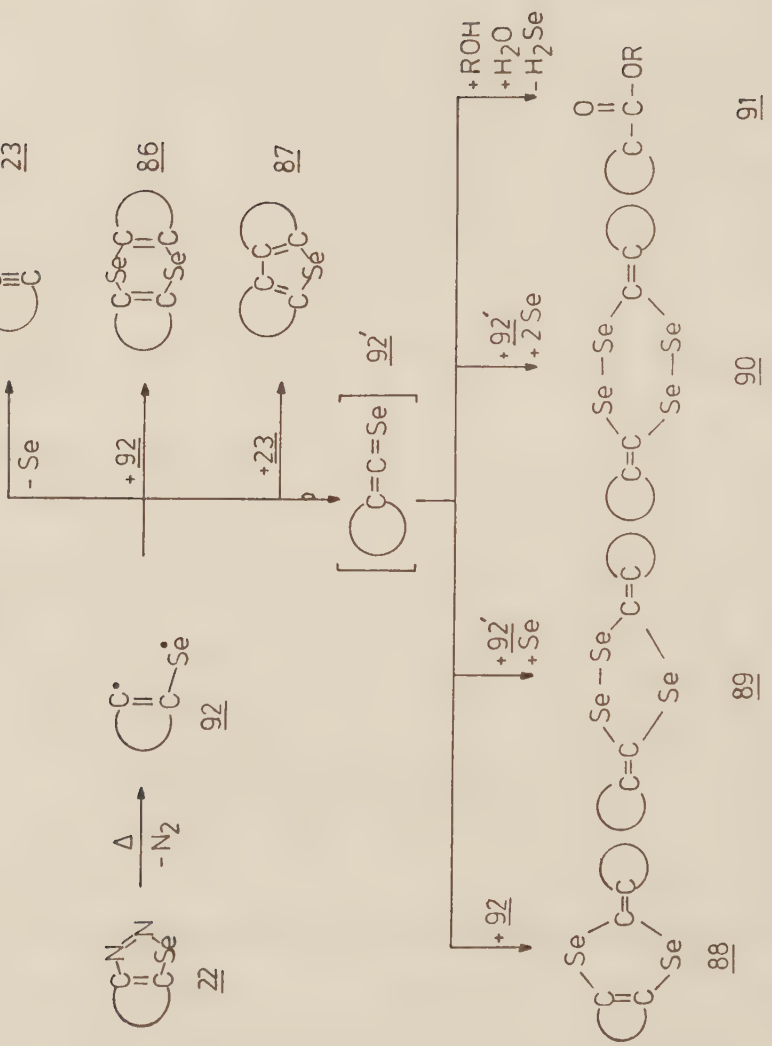


Abb. 4.1: Fragmentierungsschema der 1,2,3-Selenadiazole 22

4.1.3. Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins mit verschiedenen 2-Pyronderivaten

Im Zusammenhang mit der Cycloadditionsstendenz verschiedener Cycloalkine an 2-Pyron interessiert natürlich auch die Reaktivität gegenüber Dienen mit unterschiedlicher, elektronischer Struktur[34]. Als Vergleichsverbindungen dienen hierzu 2-Pyron-Derivate mit elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten (Abb. 4.2.).

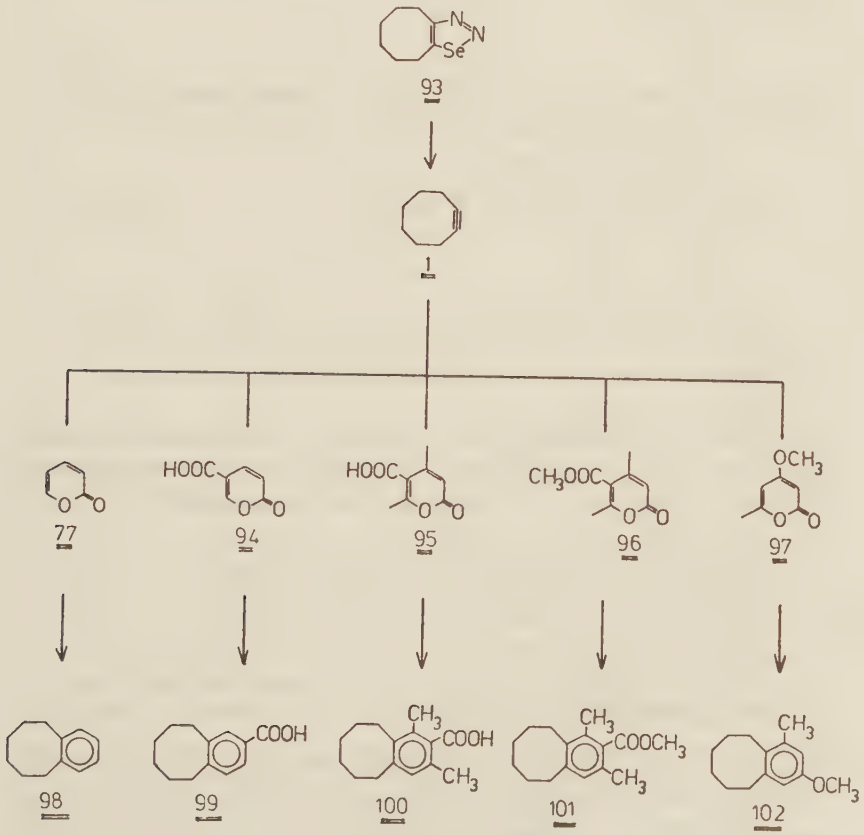


Abb. 4.2: Cycloaddition verschieden substituierter 2-Pyronderivate an Cyclooctin(in situ)

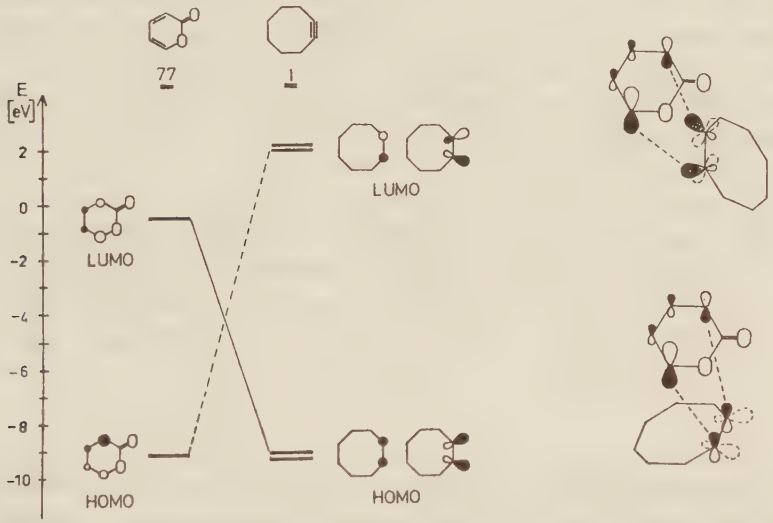
In Cyclooctin ist zwar die lineare Anordnung der Dreifachbindung um 21,5° deformiert, die Anhebung des π_x-Orbitals beträgt aber weniger als 0,2 eV (siehe photoelektronenspektroskopischer Teil). Dennoch soll es hier stellvertretend für die Diels-Alder-Reaktivität hochgespannter Cycloalkine eingesetzt werden.
Die Ergebnisse der Thermolysen des 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazols 93 in Anwesenheit der 2-Pyronderivate 94-97 und 77 sind in Tab. 4.2. wiedergegeben.

Tab. 4.2. Thermolyse des 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazols 93 in Anwesenheit der Diene 77, 94-97
A: in Substanz, B: in Glykol, C: in Diglyme
(Ausbeuten in %, bezogen auf 93)

Dien	A	B	C	Bemerkungen
77	74	/	/	
94	/	27[a]	30	a, + 12 % des Glykol-Monoesters 91
95	/	31	49	
96	/	56	/	
97	/	0	0	kein Cycloaddukt

Ein Blick auf die Tab. 4.2. zeigt, daß bei der Cycloaddition des Cyclooctins an 2-Pyrone elektronischen Effekten eine größere Bedeutung zukommt als sterischen Faktoren. Wären nämlich die sterischen Wechselwirkungen ausschlaggebend, dann müßte die Cumalinsäure 94 eine höhere Ausbeute an Cycloaddukt erbringen als das Dimethylderivat 95.

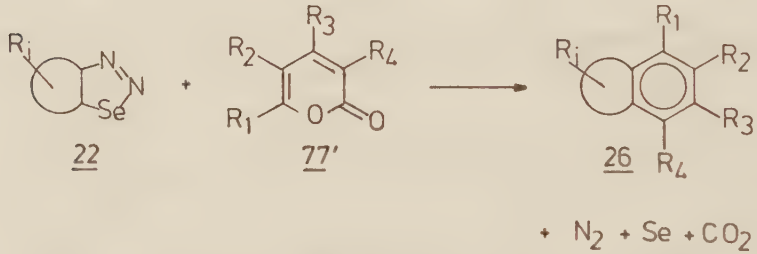
Bei der Verbindungsklasse der 2-Pyrone handelt es sich von vornherein um elektronenarme Dienkomponenten. Aus der Grenzorbital-Korrelation zwischen 2-Pyron und Cyclooctin (Abb. 4.3.) geht hervor, daß die Aktivierungsenergie überwiegend von der Wechselwirkung HOMO (Cyclooctin)-LUMO (2-Pyron) abhängt[34].



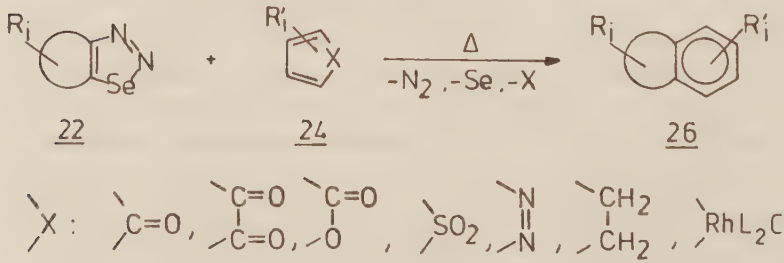
Diese Cycloaddition stellt also den Fall einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf dar. Elektronenziehende Gruppen am Pyronring senken die Energie des LUMO's und erniedrigen die Aktivierungsbarriere. Dagegen hebt ein elektronenschiebender Substituent das LUMO des 2-Pyrons und damit auch die Aktivierungsenergie an. Aus diesem Grund wird bei der Methoxyverbindung 97 keine Addition beobachtet. Der Vergleich zwischen 2-Pyron und seinen Derivaten ist nur bedingt möglich, da 77 in Substanz umgesetzt wurde (Methode A), während die festen Cumalinsäurederivate in Glykol (B) oder Diglyme (C) gelöst werden mußten. Im Laufe der Untersuchungen stellt sich Diglyme als das bessere Lösungsmedium heraus, da bei Verwendung von Glykol die Carbonsäuren unter den gegebenen Bedingungen teilweise verestert wurden.

4.1.4. Aromatensynthese aus 1,2,3-Selenadiazolen

Ein präparativ wichtiger Aspekt solcher in situ-Cycloadditionen ist der einfache Zugang zu anellierten aromatischen Systemen. Mit 2-Pyronderivaten 77' als Dienkomponenten kommt man auf diese Weise in die Reihe der Benzocycloalkenderivate 26. Durch zusätzliche Verwendung unterschiedlich substituierter 1,2,3-Selenadiazole 22 ist eine große Variationsbreite dieser Reaktion gegeben. Zur Variation der Selenadiazolkomponente vgl. Tab. 4.1., zur Variation der 2-Pyron-Komponente Abb. 4.2.



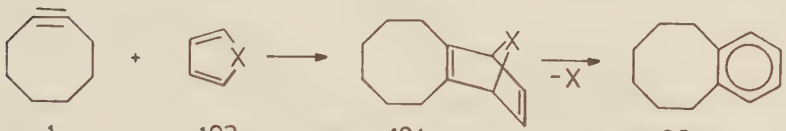
Die Anwendungsbreite dieses Reaktionstyps wird noch erheblich erweitert durch den Einsatz anderer Diene mit guten Abgangsgruppen X, die eine Aromatisierung gewährleisten.
Allgemeines Prinzip:



4.2. Reaktionskinetik für den Zerfall überbrückter 1,4-Cyclohexadien-Systeme

4.2.1. Überbrückte 1,4-Cyclohexadiene

Im Laufe der Untersuchungen über Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins erhebt sich die Frage nach der Stabilität der Primäraddukte[9]. Mit cyclischen 1,3-Dienen 103 bildet das Alkin überbrückte 1,4-Cyclohexadiensysteme 104 aus, die entsprechend der Alder-Rickert-Aromatisierungsregel[90] thermisch oder photolytisch unter Ausbildung eines aromatischen Systems gespalten werden können[91]. Geschwindigkeit und Aktivierungsenergie dieser Fragmentierungen variieren (bei gleichbleibendem Endprodukt) außerordentlich mit der Art der Überbrückung. Entscheidend für die Reaktionskinetik sind der Energieinhalt der Abgangsgruppe X und die C-X-Bindungsenergie im Tricyclus 104.



1 103 104 98

Die Reaktionskinetik solcher Eliminierungen wird anhand einer Vielzahl unterschiedlich überbrückter 1,4-Cyclohexadienverbindungen untersucht. Als Diene werden die Heterocyclen 2-Pyron 77, Thiophen-1,1-dioxid 105, 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin 105 und die Carbocyclen 1,3-Cyclohexadien 107, 1,3-Cyclopentadien 108, o-Benzochinon 109 und 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-on (Tetracyclon) 76 eingesetzt (Abb. 4.4.).

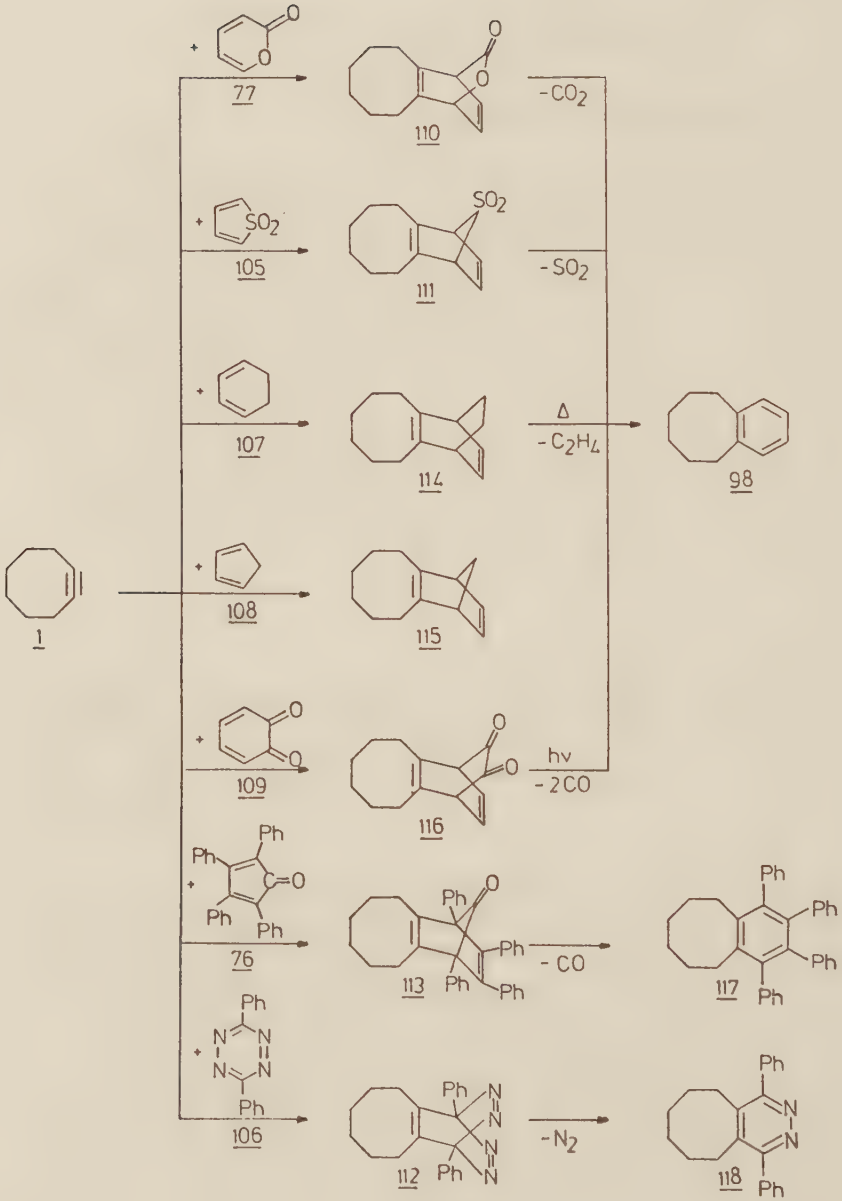


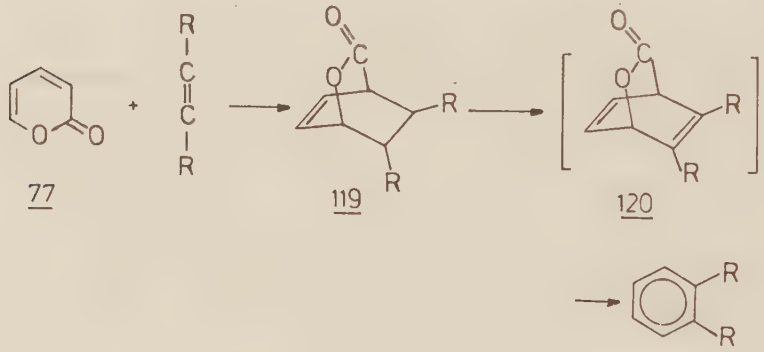
Abb. 4.4: Darstellung und Zerfall der überbrückten 1,4-Cyclohexadiensysteme 110 - 116

Bereits bei der Synthese erkennt man deutliche Stabilitätsunterschiede zwischen den Tricyclen. Die heterocyclischen Zwischenstufen 110-112 sowie das Keton 113 sind äußerst instabil und können nicht isoliert werden. Dagegen sind die Carbocyclen 114-116 bei Raumtemperatur beständig. Während 114 bei höheren Temperaturen und 116 photolytisch spaltbar sind, zeigt 115 überhaupt keine Aromatisierungstendenz. Bekanntlich ist die Abspaltungstendenz der Brücke um so größer, je energieärmer die Abgangsgruppe ist. Aus diesem Grund kann man die Isolierung der N_2- überbrückten Verbindung 112 von vornherein ausschließen. Ebenso unwahrscheinlich ist auch die Möglichkeit, eines der drei mit -CO-,-O-CO- oder -SO_2- überbrückten Systeme selbst bei niederen Temperaturen zu fassen. Dennoch wird versucht, die Tricyclen 110 und 111 während der Cycloaddition bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu beobachten.

4.2.2. 11-Oxa-tricyclo [8.2.2.$0^{2,9}$] tetradeca-2(9), 13-dien-12-on

Um zu untersuchen, ob der Tricyclus 110 überhaupt faßbar ist und ab welcher Temperatur die Aromatisierung einsetzt, wird die Reaktion eines Gemisches aus Cyclooctin und 2-Pyron 77 NMR-spektroskopisch verfolgt. Es zeigt sich, daß die Cycloaddition bei niederen Temperaturen nur sehr langsam abläuft. Wird nämlich die Probe im Spektrometer innerhalb von zwei Stunden von -60°C auf Raumtemperatur erwärmt, so lassen sich keine neuen Signale erkennen. Nach etwa drei Tagen bei Zimmertemperatur hat sich das Alkin vollständig zum Benzocycloalken 98 umgesetzt. Der spektroskopische in situ-Nachweis scheitert also daran, daß bei den tiefen Temperaturen, bei denen das Primäraddukt evtl. noch nachweisbar wäre, die Cycloadditionsgeschwindigkeit zu niedrig ist und bei höheren Temperaturen 110 spontan zerfällt. Daraus läßt sich folgern, daß die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ für die Decarboxylierung wesentlich kleiner ist als für die Cycloaddition.

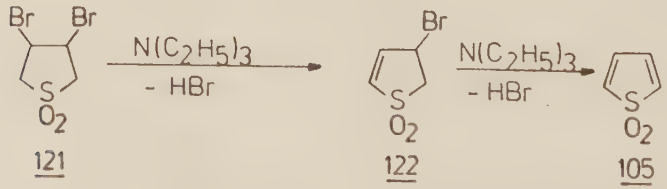
Erst kürzlich untersuchte eine andere Arbeitsgruppe[92] ebenfalls die Isolierung des 3-Oxo-2-oxabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-Systems 120. Versuche, das CO_2-überbrückte Dien durch Einführung einer zweiten Doppelbindung in das 3-Oxo-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-en 119 auf mehreren Wegen darzustellen, blieben selbst bei -70°C ohne Erfolg.



77 119 120

4.2.3. 11-Thia-tricyclo[8.2.1.$0^{2.9}$]trideca-2(9),13-dien-11,11-dioxid

Die Diels-Alder-Addition von 1,1-Thiophendioxid 105 an Cyclooctin führt intermediär zu dem tricyclischen Sulfon 111. 1,1-Thiophendioxid 105, das selbst bei Raumtemperatur unbeständig ist, wird durch doppelte Dehydrobromierung von 121 in situ erzeugt.



121 122 105

In mehreren modifizierten Versuchen bei Temperaturen bis hinunter zu -20°C gelingt es nicht das Zwischenprodukt 111 zu isolieren. Erfolgsversprechender erscheint auch hier die direkte ^{1}H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Cycloaddition, wobei nun das benzollösliche 3-Brom-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid 122 als Ausgangsverbindung für 105 dient. 122 wird in C_6D_6 gelöst, mit Triethylamin und Cyclooctin bei Zimmertemperatur versetzt, nach einer halben Stunde vom ausgefallenen Salz $N(C_2H_5)_3$.HBr abfiltriert und gemessen.
Neben den Ausgangsverbindungen erscheinen nur noch die beiden AA'BB'- Signalgruppen des 1,1-Thiophendioxids und in geringem Maße Signale des Benzocycloalkens 98. Längeres Stehenlassen des Gemisches führt hauptsächlich zur Dimerisierung des Thiophendioxids und zur Bildung des Aromaten, ohne daß Anzeichen für den Tricyclus 111 zu finden sind.
Allerdings wird die direkte spektroskopische Beobachtung der SO_2-überbrückten Zwischenstufe durch einige Fakten erschwert. Die Dehydrobromierung der Thiophendioxid-Vorstufe 122 verläuft auch mit einem Überschuß an Triethylamin bei niederen Temperaturen (5-10°C) sehr langsam. Daher fällt ständig weiteres Triethylamin-Hydrobromid voluminös aus, wodurch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen beeinträchtigt werden. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, indem man Chloroform als Lösungsmittel für die ansonsten in unpolaren Medien ausgeführte Dehydrobromierung verwendet. In $CDCl_3$ sind nämlich sowohl die Ausgangsverbindungen als auch das entstehende Salz gut löslich;außerdem eignet es sich als Lösungsmittel für Tieftemperaturmessungen. Im interessanten Bereich der Brückenkopfprotonen sind auch bei diesem Experiment keine signifikanten Signale zu beobachten.

4.2.4. Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2(9), 11-dien

Durch Cycloaddition von 1,3-Cyclohexadien 107 an Cyclooctin erhält man den Tricyclus 114 in guten Ausbeuten (16 %). Das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-System ist thermisch stabil bis etwa 90°C. Bei 100°C beginnt allmählich die Ethylenabspaltung und bei 140°C verläuft sie sehr effektiv mit einer Halbwertszeit von 15 Minuten.

Tab. 4.3: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Ethylenabspaltung von 114 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur T[°C]	Geschw. konst. $k_T\ 10^{-6}\ [s^{-1}]$	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [min]
120	97 ± 6	118 ± 7
125	166 ± 10	70 ± 4
130	278 ± 17	42 ± 3
135	440 ± 26	26 ± 2
140	770 ± 46	15 ± 1

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird erneut die Protonenresonanz herangezogen. Die Messungen erfolgen bei fünf verschiedenen Temperaturen in Tetrachlorethan-d_2 als Hochtemperaturlösungsmittel (Tab. 4.3). Dabei werden die Proben in NMR-Röhrchen extern in einem Thermostaten erhitzt, nach bestimmten Zeiträumen abgeschreckt und gemessen. Anhand der Integrationshöhen spezieller Protonen der Ausgangs- und Endverbindung läßt sich für jeden Meßpunkt das Produktverhältnis bestimmen.

Für eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung gilt folgende zeitliche Konzentrationsänderung:

$$c = c_o \times e^{-kt} \qquad \text{bzw.} \qquad \ln c = \ln c_o - kt$$

Trägt man die Konzentrationsabnahme des Tricyclus in einem Diagramm logarithmisch gegen die Erhitzungsdauer auf (Abb. 4.5), dann erhält man für jede Meßreihe eine Gerade, deren Steigung der Geschwindigkeitskonstanten k_T bei der entsprechenden Temperatur entspricht (Tab. 4.3). Durch Einsetzen dieser Werte in ein Arrhenius-Diagramm $\lg k_T/T^{-1}$ (Abb. 4.6) ergibt sich erneut eine Gerade, aus der man entsprechend der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_a und den präexponentiellen A-Faktor ablesen kann.

$$E_a = 134{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad A = 7{,}09 \cdot 10^{13}$$

$$\lg k_T = 13{,}85 - 134400/2{,}3026\ RT$$

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung und der Gibbs-Helmholtz-Beziehung können die thermodynamischen Größen der Abspaltungsreaktion ermittelt werden.

Arrhenius-Gleichung: $k_T = A \times e^{-E_a/RT}$

bzw. $\ln k_T = \ln A - E_a/RT$

Eyring-Gleichung: $k_T = \frac{kT}{h} \times e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$

daraus folgt:

$$\Delta G^{\ddagger} = RT \left(\ln \frac{kT}{h} - \ln k_T\right)$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

daraus folgt: $\Delta S^{\ddagger} = \frac{\Delta H^{\ddagger} - \Delta G^{\ddagger}}{T}$

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT$$

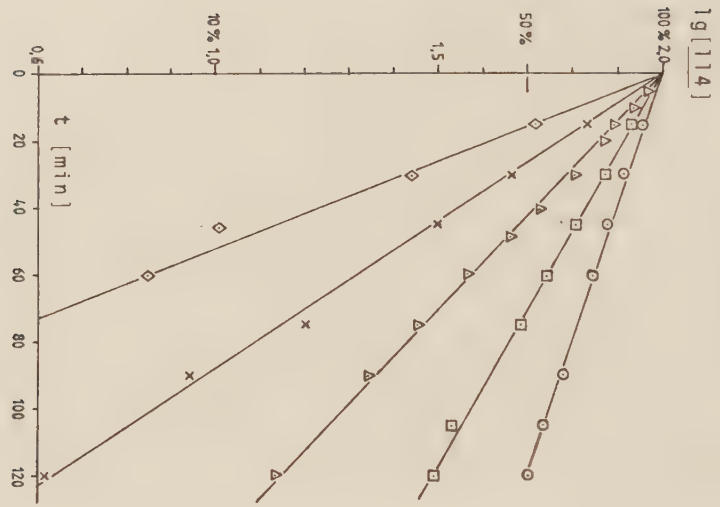


Abb. 4.5: lg c / t -Diagramm für die Abnahme der Konzentration von 114 beim Erhitzen auf 120, 125, 130,135, und 140°C

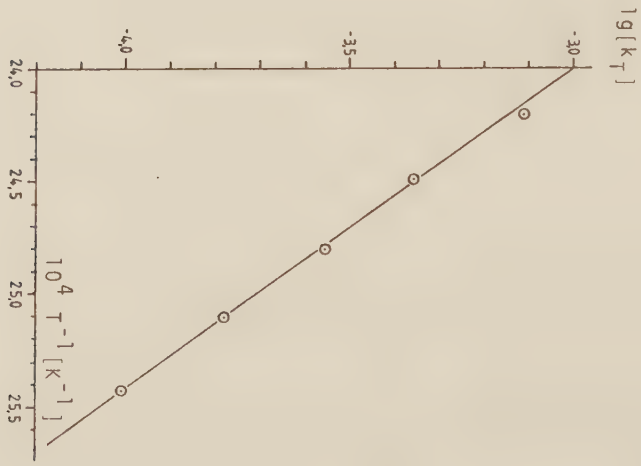


Abb. 4.6: Arrhenius-Diagramm (lg k_T / T^{-1}) für den thermischen Zerfall 114 → 98

Für die Reaktionstemperatur von 130°C erhält man folgende Aktivierungsparameter:

$\Delta H^{\neq}$ = 131,0 ± 7,9 kJ/mol

$\Delta G^{\neq}$ = 127,2 ± 7,6 kJ/mol

$\Delta S^{\neq}$ ≈ 9,5 J/mol

Diese Größen variieren nur wenig mit der Temperatur. Beispielsweise nimmt die freie Aktivierungsenthalpie von 127,4 kJ/mol bei 120°C auf 126,9 kJ/mol bei 140°C ab. Besonders interessant ist der minimale Wert der Aktivierungsentropie, der darauf hinweist, daß bereits im Tricyclus 114 eine günstige Geometrie für die Ethylenabspaltung vorgegeben ist.
Ähnliche kinetische Größen wurden auch für das unsubstituierte Bicyclo [2.2.2] octa-2,5-dien 123 gemessen[93], das analog durch Cycloaddition von 1,3-Cyclohexadien an Acetylen dargestellt werden kann. Die Thermolysen im Temperaturbereich von 80 - 160°C verlaufen bei 0,5-6 Torr alle erster Ordnung:

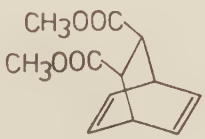
E_A = 135,6 kJ/mol

$\lg k_T = 14{,}06 - 135600/2{,}3026\ RT$

$k_T = 314{,}2 \times 10^{-6}$ bei 130°C

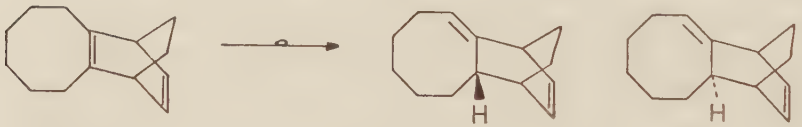
Das Dimethylesterderivat 124 weist beispielsweise eine Halbwertszeit von 6 Stunden bei 60°C auf[93].

123



124

Die Reaktionskinetik wurde auch in Bromoform-d_1 als hochsiedendem, deuteriertem Lösungsmittel verfolgt. Dabei zeigt sich jedoch, daß die Messungen durch eine Isomerisierung beeinträchtigt werden. Die Brückenkopf-Doppelbindung des Bicyclo [2.2.2] octadiensystems wandert in den Achtring und es entsteht in beträchtlichem Ausmaß das Nebenprodukt Tricyclo [8.2.2.$0^{2,9}$] tetradeca-2(3),11-dien 125.



114 125 125'

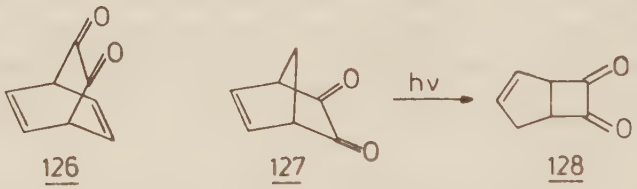
Diese Isomerisierung geht höchstwahrscheinlich auf die in Bromoform immer enthaltenen Spuren an Lewis-Säuren HBr bzw. DBr zurück. Entfernt man nämlich den Säureanteil durch Eluieren des $CDBr_3$ über eine alkalische Kieselgelsäule (SiO_2/Al_2O_3), dann tritt die Isomerisierung bei Raumtemperatur nicht mehr auf. Erst beim Erhitzen setzt die Doppelbindungsverschiebung wieder ein, ausgelöst durch Bromwasserstoff, der bekanntlich aus Bromoform bei höheren Temperaturen abgespaltet wird. Dagegen bleibt der Tricyclus 114 selbst nach mehrstündiger Behandlung in siedendem Toluol völlig unverändert. Bei Verwendung von Tetrachlorethan-d_2 ist eine derartige prototrope Doppelbindungsverschiebung ebenfalls nicht zu beobachten.
Auf die Isolierung des Umlagerungsprodukts 125 wird verzichtet. Sowohl GC-MS und NMR-Spektroskopie sprechen dafür, daß es sich um einen isomeren Tricyclus mit der Summenformel $C_{14}H_{20}$ handelt. Das elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsverhalten der beiden Kohlenwasserstoffe 114 und 125 ist nahezu identisch. Im 400-MHz-Hochfeldspektrum erkennt man deutlich neben den Protonen der ursprünglichen Verbindung 114 drei Tripletts mit Feinaufspaltung im

olefinischen Bereich (δ = 6.22, 6.13, 5.21 ppm) und drei Signale (2.92, 2.47, 2.39 ppm) der Brückenkopfprotonen. Parallel dazu treten im ^{13}C-NMR-Spektrum neue charakteristische Signale für ein quartäres (145.9 ppm) und drei tertiäre olefinische Kohlenstoffatome (132.9, 132.1, 118.5 ppm) auf.
Prinzipiell ist die Bildung von zwei Diastereomeren 125/125' denkbar, indem das Proton in cis- oder trans-Position zur Ethylenbrücke angelagert wird. In den Spektren findet man jedoch nur die Signale einer einzigen Verbindung. Aus sterischen Gründen dürfte die Konformation 125 begünstigt sein.

4.2.5. Tricyclo [8.2.2.0^{2,9}] tetradeca-2(9),11-dien-13, 14-dion

Die thermische Decarbonylierung des Cycloadditionsprodukts 116[94,95] aus Cyclooctin und o-Benzochinon 109 erfolgt wenig effizient erst oberhalb von 240°C. Photochemisch gelingt dagegen die Abspaltung der -CO-CO- Brücke sehr leicht[94]. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Untersuchungen[96] über das thermische und photochemische Fragmentierungsverhalten des Bicyclo [2.2.2] octa-2,5-dien-7,8-dions 126[97] und seiner Derivate.
Entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln ist die thermische Abspaltung von Ethylendion O=C=C=O in einem konzertierten, disrotatorischen Prozeß erlaubt, konnte bisher aber nicht verifiziert werden. Die Ringöffnung würde wahrscheinlich zum Triplett-Grundzustand des Ethylendions führen, der etwa 18 kcal/mol stabiler sein soll als der Singulettzustand[98]. Dieser Reaktionsweg ist jedoch spinverboten. Der alternative Weg der konzertierten Abspaltung zweier Moleküle Kohlenmonoxid ist thermisch nicht gangbar, photochemisch hingegen erlaubt. Dagegen dürfte bei der Bestrahlung keine konzertierte Eliminierung von Ethylendion auftreten[98].

Interessant ist hier nun die Frage, ob die strahlungsinduzierte Decarbonylierung in einem Schritt verläuft oder über Zwischenstufen. In Analogie zu Arbeiten von Rubin und Scharf[99-101], die bei der Photolyse von Bicyclo [2.2.1] hepten-2,3-dion 127 als ersten Schritt vor der Bisdecarbonylierung eine 1,3-Acylwanderung zum Cyclobutandion-System 128 fanden, könnte auch beim Bicyclo [2.2.2] octadiendionsystem 126 eine 1,3-Acylgruppenwanderung auftreten.



126 127 128

Prinzipiell existieren vier Möglichkeiten für die Photoeliminierung der -CO-CO- Brücke (Abb. 4.7):

a, Bisdecarbonylierung ohne Zwischenstufen in einem synchronen Vorgang

b, Zwei aufeinanderfolgende, voneinander unabhängige Decarbonylierungen

c, 1,3-Acylgruppenwanderung und anschließende, synchrone Bisdecarbonylierung

d, 1,3-Acylgruppenwanderung mit anschließenden Decarbonylierungen in zwei Schritten

Die Photokinetik* des tricyclischen 1,2-Dions 116 zeigt nur einen einzigen Reaktionsschritt ohne Zwischenstufen. Im UV-Spektrum von 116 erkennt man eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 260 nm und einen langwelligen Elektronenübergang bei 440 nm, der für die Einstrahlung mit einer monochromatischen Quecksilberlinie geeignet ist.

*, Hern Prof. Dr. Gauglitz danke ich für die Bereitstellung der Photokinetikapparatur und die Diskussion der Kinetik; Herrn Dipl.-Chem. Goes danke ich für die Aufnahme und Berechnung der Photokinetik.

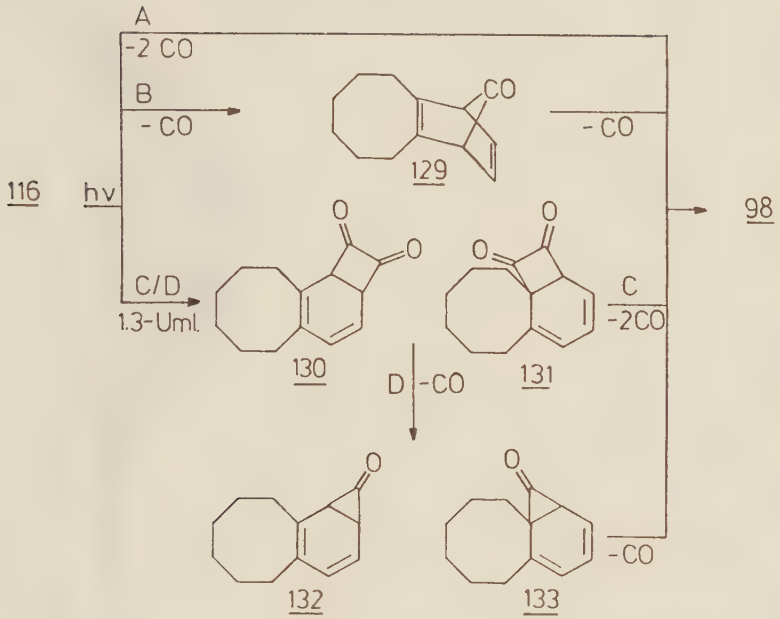


Abb. 4.7: Möglichkeiten zur doppelten Decarbonylierung des Dions 116

Während der Bestrahlung gehen beide Absorptionen zurück und es erscheinen die aromatischen Absorptionsbanden des Hexahydrobenzocyclooctens 98 (Abb. 4.8). Sowohl die Bestrahlung bei 436 als auch bei 404 nm ergeben Geraden in den E-Diagrammen (Abb. 4.9). Die für das Auftreten der Cyclobutandion-Zwischenstufen 130 / 131 zu erwartende Absorption der Carbonylfunktionen bei größeren Wellenlängen tritt nicht auf. Ebenso fehlt auch jeglicher Hinweis auf ein überbrücktes System 129 oder eine Cyclopropanon-Zwischenstufe 132 / 133 (Abb. 4.8).

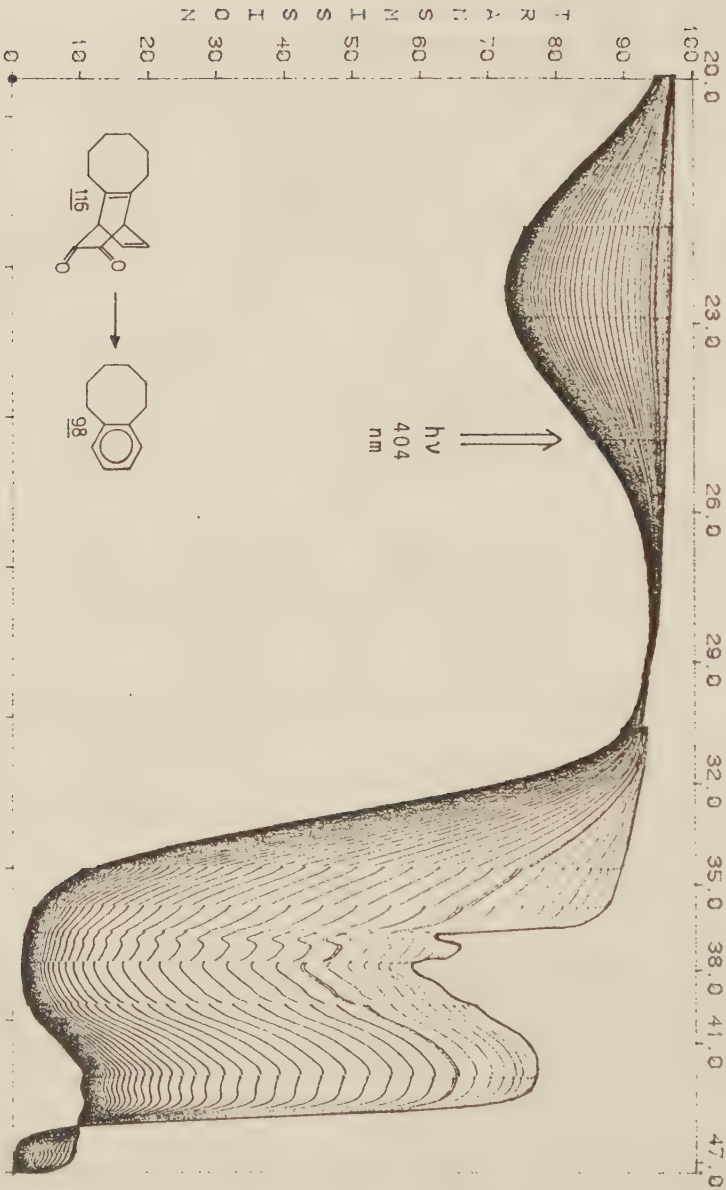


Abb. 4.8: Reaktionsspektrum für die Bisdecarbonylierung von 116 bei monochromatischer Einstrahlung bei 404 nm

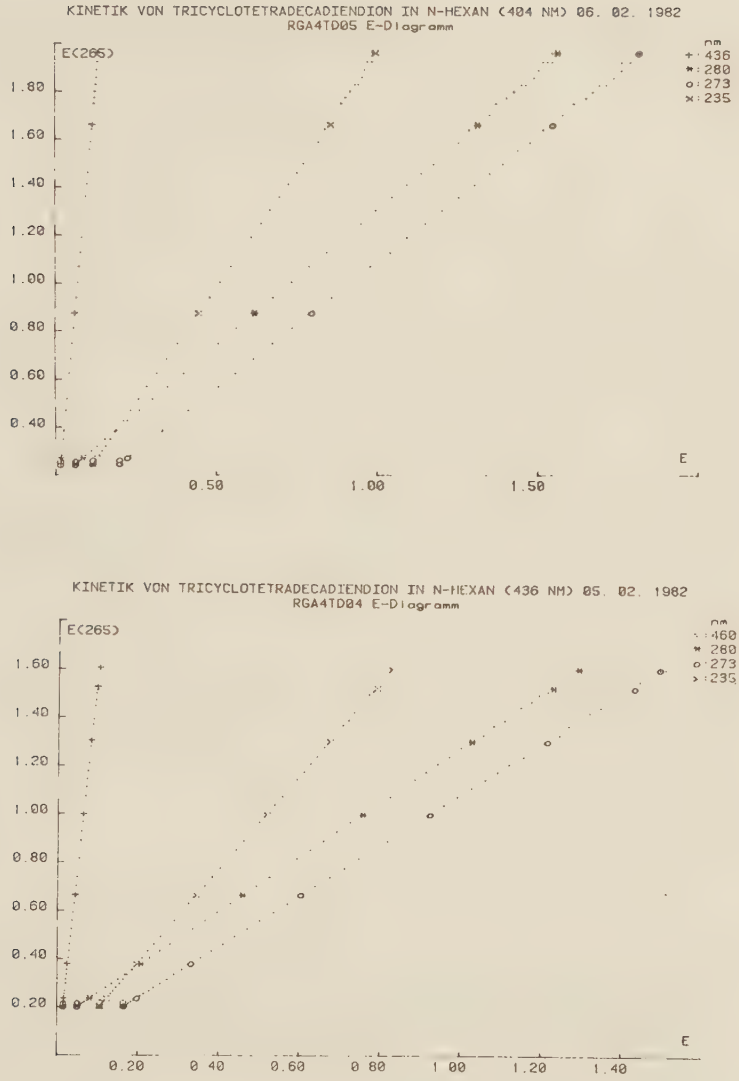
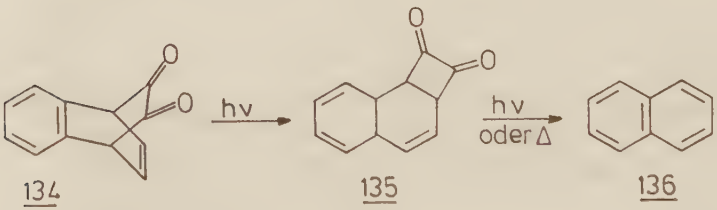


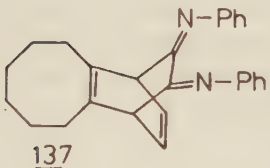
Abb. 4.9: E-Diagramme für die Bisdecarbonylierung von 116 (460,436,280,273,235 nm, bezogen auf 265 nm)
oben: Einstrahlung bei 404 nm
unten: Einstrahlung bei 436 nm

Damit das eventuell entstehende Zwischenprodukt nicht in situ zerstört wird, sollte man möglichst kurzwellig in die Carbonylbande des Bicyclo [2.2.2] octadiendionsystems einstrahlen, um auf diese Weise die längerwellige Absorption der Cyclobutandionverbindung nicht zu erfassen[101]. Deshalb wird nach der Einstrahlung in das Absorptionsmaximum bei 436 nm zusätzlich auch kurzwellig in den Fuß der Bande bei 404 nm eingestrahlt, jedoch ohne Änderung des experimentellen Befundes.
Auch in einigen anderen Arbeiten[102] über photochemische Bisdecarbonylierungen wird kein Hinweis auf die 1,3-Acylgruppenwanderung vor der CO-Eliminierung gefunden. Bei der Bestrahlung cyclischer Ketone werden Acylgruppenwanderungen dagegen oft beobachtet[103]. Der Grund für die sofortige Bisdecarbonylierung dürfte in der Aromatisierung liegen, da das Bicyclo-[2.2.2] octadiendion-System 116 direkt in das energetisch günstige aromatische System 98 übergehen kann. Andererseits führt die Photolyse des Benzocyclo [2.2.2] octadiendions 134 nicht sofort zum Naphthalin 136, sondern es erfolgt hier im ersten Schritt die 1,3-Acylgruppenwanderung. Das Cyclobutandionzwischenprodukt 135 ist mit einer Halbwertszeit von 16 h bei Raumtemperatur im Dunkeln thermisch stabil genug, um spektroskopisch erfaßt werden zu können.

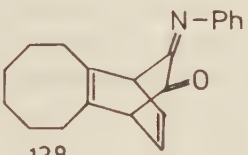


134 135 136

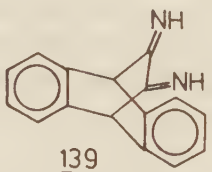
Analoge Iminoverbindungen, wie 137 (11 %) und 138 (84 %), können photolytisch ebenfalls gespalten werden[94,104]. Dagegen versagt die Aromatisierung der entsprechenden, dibenzosubstituierten Bisaminoverbindung 139[94].



137



138



139

Die Ergebnisse der Photokinetik des 1,2-Dions 116 sind in den Abb. 4.5, 4.6 und 4.9 dargestellt. Die scheinbare Quantenausbeute[105], die hier mit der echten Produktquantenausbeute übereinstimmt, beträgt 42 %.

Einstrahlungswellenlänge λ	Extinktionskoeffizient ε'	Quantenausbeute ϕ
404 nm	85	0,425 ± 0,01
436 nm	215	0,415 ± 0,003

Sowohl die E-Diagramme[106] wie auch die Reaktionsspektren (Abb. 4.8), in denen eindeutig ein isosbestischer Punkt bei 220 nm erkennbar ist, schließen die Anreicherung einer Zwischenstufe aus und deuten auf einen einstufigen Prozeß hin (Weg A). Dennoch ist das intermediäre Auftreten einer äußerst kurzlebigen Übergangsstufe denkbar, was zu einer Reaktion quasierster Ordnung führen könnte (Photoreaktion plus schnelle thermische Folgereaktion).

4.2.6. Tricyclo [8.2.1.$0^{2,9}$] trideca-2(9),11-dien

Das methylenüberbrückte 1,4-Cyclohexadiensystem 115[34] ist thermisch weitaus resistenter als der Tricyclus 114 mit der Ethylenbrücke. Da mit Methylen $:CH_2$ ein sehr energiereiches Fragment abgespaltet werden müßte, erfolgt hier bei höheren Temperaturen bevorzugt die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu den Ausgangsverbindungen. Für die Bildung und den Zerfall des Grundkörpers, dem Bicyclo [2.2.1] hepta-2,5-dien 140, werden folgende thermodynamische Daten angegeben[107]:

$$\log k_{DA} = 7{,}51 - 101300/2{,}3026\ RT$$

$$\log k_{RD} = 14{,}78 - 215200/2{,}3026\ RT$$

108 140

4.2.7 Überblick über die Stabilität von überbrückten 1,4-Cyclohexadienen

Die bei der Diels-Alder-Addition verschiedenartiger, cyclischer Diene an Cyclooctin gebildeten 1,4-Cyclohexadiensysteme weisen sehr unterschiedliche, thermische Stabilitäten auf. Die Tendenz zur Abspaltung der Brücke unter Ausbildung eines aromatischen Systems nimmt in der Reihe
$-N{=}N-$, $-CO-O-$, $-CO-$, $-SO_2- >> -CH_2CH_2- > -CO-CO- > -CH_2-$
deutlich ab.
Da die Diels-Alder-Reaktion reversibel und die Aromatisierung gegenüber der Retro-Dien-Reaktion mit Ausnahme von 115 stark bevorzugt ist, liegen folgende kinetischen Verhältnisse vor:

$$\text{Cyclooctin + Dien} \underset{\Delta G^{\ddagger}_{RD}}{\overset{\Delta G^{\ddagger}_{DA}}{\rightleftharpoons}} \text{Cycloaddukt} \xrightarrow{\Delta G^{\ddagger}_{A}} \text{Aromat}$$

Für die Anreicherung bzw. spektroskopische Erfassung eines instabilen Primäraddukts ist die Höhe der Energiebarriere $\Delta G^{\ddagger}_{A}$ (absolut, aber auch im Verhältnis zu $\Delta G^{\ddagger}_{DA}$) ausschlaggebend. Das bedeutet, daß die Aktivierungsbarrieren für die SO_2-, CO_2-, CO- und N_2-Eliminierungen außerordentlich niedrig sein müssen. Selbst bei den tiefen Temperaturen, bei denen die Cycloadditionen gerade noch ablaufen, gelingt es nicht, die Zwischenstufe zu erfassen. Zusammenfassend kann man die überbrückten 1,4-Cyclohexadiene in drei Gruppen einteilen:

1. $\Delta G^{\ddagger}_{A} < \Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{RD}$

Zu dieser Gruppe gehören u.a. die primären Cycloaddukte 110 - 113, die unmittelbar nach ihrer Bildung zerfallen. Da die Aktivierungsenergie für die Diels-Alder-Reaktion höher ist als für den weitergehenden Schritt der Aromatisierung, sind die mit N_2-, -O-CO-, CO- und SO_2- überbrückten 1,4-Cyclohexadiene auf diesem Weg nicht isolierbar.

2. $\Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{A} < \Delta G^{\ddagger}_{RD}$

Liegt die Energiebarriere für die Abspaltung der Brücke höher als für die vorausgehende Cycloaddition, dann läßt sich das Cycloaddukt isolieren. Im Fall sehr hoher Aktivierungsenergien für die konkurrierende Retro-Diels-Alder-Reaktion, wie bei 114, verläuft die Aromatisierung beim Erhitzen quantitativ.

3. $\Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{RD} < \Delta G^{\ddagger}_{A}$

Unter diese Gruppe fallen überbrückte 1,4-Cyclohexadiene, die aufgrund schlechter Abgangsgruppen, wie z.B. Methylen in 115, gegenüber der Aromatisierung thermisch resistent sind. Bei starkem Erhitzen erfolgt die Retrodiensynthese.

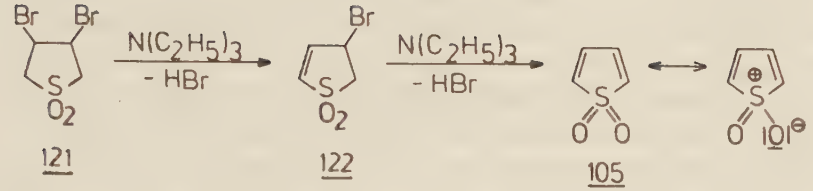
Die CO-CO- überbrückten 1,4-Cyclohexadienderivate nehmen eine Mittelstellung zwischen den Gruppen 2 und 3 ein, weil die thermische Spaltung des 1,2-Dioxo-bicyclo [2.2.2]-hexa-3,5-dien-Systems erst bei hohen Temperaturen (200°C) einsetzt und in beide Richtungen abläuft. Dagegen ist die doppelte Decarbonylierung photochemisch glatt zu erreichen (116 : 89 %).

4.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1,1-Thiophendioxid und verwandten Verbindungen

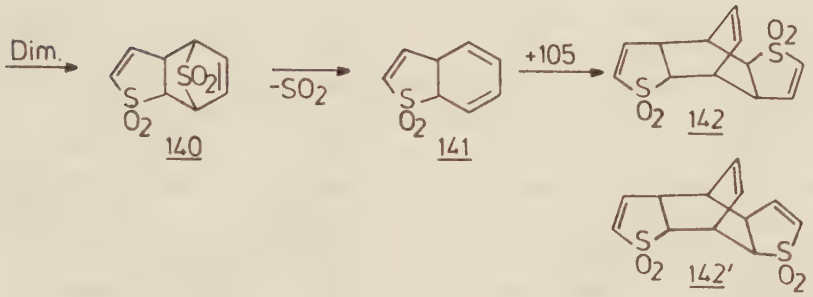
4.3.1. Darstellungen und NMR-Meßbedingungen

1,1-Thiophendioxid 105 ist ein in der organischen Synthese häufig verwendetes Dien. Es läßt sich jedoch nur in Lösung handhaben, da es sich einer Reindarstellung durch sofortige Dimerisierung entzieht. Bei der Verwendung von 105 im Rahmen der Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclooctin[91] gelang es erstmals die kurzlebige Verbindung NMR-spektroskopisch zu erfassen[108]. Bedingt durch die hohe Dimerisierungstendenz wird die spektroskopische Charakterisierung außerordentlich erschwert. In der Literatur gibt es bisher ebenfalls keine Hinweise auf die NMR-spektroskopischen Daten des "Dimerisationsproduktes" 3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid 141 und die Vorstufe 3-Brom-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid 122[109-111].

1,1-Thiophendioxid beansprucht schon sehr lange theoretisches Interesse[112,113], besonders in der Diskussion um die Einteilung cyclischer π-Systeme in aromatische, nichtaromatische und antiaromatische Verbindungen. Entsprechend der Hückel-Regel müßte es sich bei 105 um einen Antiaromaten handeln. Die gezeichnete dipolare Grenzstruktur stellt ein cyclisch konjugiertes 4π-Elektronensystem dar. Sie setzt die Beteiligung von 3d-Oribtalen des Schwefels voraus.



121 122 105



140 141 142 142'

Wenn das $3d_{xy}$-Orbital diesen Anteil garantiert, so könnte das $3d_{yz}$-Orbital gerade umgekehrt zu einem 6π-Elektronensystem führen, indem Elektronen der SO_2-Gruppe in den Ring transferiert werden[112]. Der Gesamteffekt der 3d-Beteiligung läßt also zunächst offen, ob bei 105 ein aromatischer, nichtaromatischer oder antiaromatischer Charakter zu erwarten ist. LCGO-Rechnungen[113] und das chemische Verhalten sprechen 105 den Charakter eines elektronenarmen cyclischen Diens zu; in allen Reaktionen zeigt 1,1-Thiophendioxid ausgesprochenen Dien-Charakter[114].

Die Darstellung von 105 erfolgt gewöhnlich durch Dehydrobromierung von 3,4-Dibrom-2,3,4,5-tetrahydrothiophen-1,1-dioxid 121 mit Triethylamin in Toluol bei etwa -10°C[108,115,116].

Das dabei entstehende Salz $N(C_2H_5)_3.HBr$ fällt in Toluol voluminös aus. Für die spektroskopische Verfolgung der HBr-Abspaltung zu 105 ist diese Form der Darstellungsmethode nicht zweckmäßig, da die NMR-Messung durch viele Nebenprodukte und vor allem das ausflockende Salz erheblich gestört wird. Zur direkten NMR-spektroskopischen Erfassung des 1,1-Thiophendioxids geht man besser von 122 aus und verwendet Deuterochloroform als Lösungsmittel[117,108]. Dies hat den Vorteil, daß kaum noch Nebenprodukte gebildet werden, und daß das entstehende Salz in Lösung bleibt. 122 ist durch einfache Dehydrobromierung von 121 leicht zugänglich[116].

1,1-Thiophendioxid "dimerisiert" je nach Temperatur und Konzentration mehr oder weniger rasch zum Bicyclus 141[110,111]. Bei 0°C und genügender Verdünnung ist es allerdings länger als einen Tag im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen. Aus diesem Grund muß man bei höher Verdünnung messen, da die olefinischen Signale des entstehenden 141 genau im gleichen Bereich liegen wie das AA'BB'-System von 105. Zudem ist ein Überschuß an Triethylamin erforderlich, um die Vorstufe 122, die ebenfalls NMR-Signale in diesem Bereich aufweist, schnell und quantitativ umzusetzen. Die Dehydrobromierung von 122 ist bei Raumtemperatur (0,1m Lösung, doppelt molare Menge Triethylamin) nach etwa 5 Minuten abgeschlossen. NMR-Signale für das Diels-Alder-Addukt 140 treten nicht auf. Das in einer synchronen $[{}_\pi4_s + {}_\pi2_s]$-Reaktion gebildete 140 spaltet spontan in einem linearen, cheletropen $[{}_\pi2_s + {}_\sigma2_s + {}_\sigma2_s]$-Prozeß Schwefeldioxid ab.

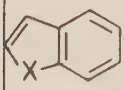
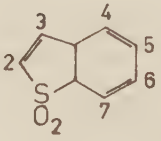
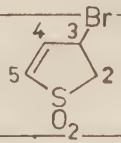
In früheren Arbeiten[110,111] wurde die weitere Addition des 1,1-Thiophendioxids an das "Dimere" 141 zu den "Trimeren" 142 und 142' beschrieben, allerdings in wesentlich konzentrierteren Lösungen. Dies kann hier nicht beobachtet werden, es entsteht fast ausschließlich 141. Natürlich ist der Bicyclus 141 nur wenig stabil und polymerisiert innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur.

4.3.2. Protonenspektren

Zur Bestimmung der Protonenresonanz von 1,1-Thiophendioxid wird bei 90 oder besser bei 400 MHz der Meßzeitpunkt optimiert. Die chemischen Verschiebungen der Protonen lassen sich am leichtesten dem 400 MHz-Spektrum entnehmen. Mit Hilfe des Spektrensimulationsprogramms LAOCOON III[117] werden dann die Kopplungskonstanten des AA'BB'-Systems[118] bestimmt (Abb. 4.10).

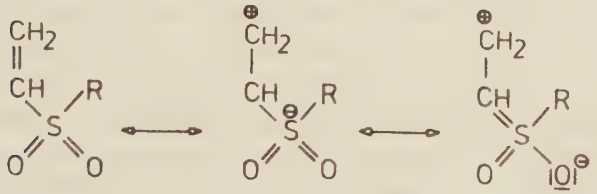
Abb. 4.10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 1,1-Thiophendioxid 105
oben: Messung in C_6D_6 bei 90 MHz
unten: Simulation mit dem Parametersatz:
$\delta(2\text{-H})=5.67$, $\delta(3\text{-H})=5.39$ ppm
$J_{2,3} = 6.7$, $J_{2,4} = 1.1$
$J_{2,5} = 2.5$, $J_{3,4} = 4.0$ Hz

Tab. 4.4: Protonenresonanzen in ungesättigten, cyclischen Sulfonen, Sulfiden und Kohlenwasserstoffen (δ-Werte in ppm)

System	-x-	α-H	β-H	restliche H	Lsgm.	Lit.
	SO_2 105	6.64	6.38		$CDCl_3$	
	S 143	7.29	7.08		$CDCl_3$	119
	CH_2 108	6.41	6.50		$CDCl_3$	119
	SO_2 144	6.60	6.30	3.90 (4-H)	$CDCl_3$	120
	S 145	5.97	5.55	2.84 (4-H)		121
	CH_2 146	5.70	5.70			121
	SO_2 147	6.66	6.81	2.91 (4-H) 3.19 (5-H)	$CDCl_3$	122
	S 148	6.06	5.48	2.62 (4-H) 3.08 (5-H)	CCl_4	123
	CH_2 149	5.66	5.66	2.27 (4-H) 1.79 (5-H)		124
	SO_2 150	6.86	7.36			125
	S 151	7.40	7.29		$CDCl_3$	126
	CH_2 152	6.50	6.82			121
	141	6.92	6.73	4.04 (3a-H) 4.07 (7a-H) 5.62 (4-H) 5.83 (7-H) 6.19 (6-H) 5.98 (5-H)	$CDCl_3$	
	122	6.71	6.80	5.11 (3-H) 3.81 (2-H) 3.52 (2-H)	$CDCl_3$	
$(CH_2{=}CH)_2SO_2$ 153		6.67	6.41 6.17			124

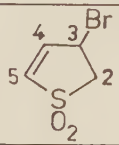
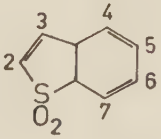
In Tab. 4.4 werden die ^{1}H-chemischen Verschiebungen von 105 und den anderen beiden untersuchten Sulfonen 122 und 141 den Daten verwandter Systeme gegenübergestellt. Das AA'BB'-System von 105 erscheint im olefinischen Bereich mit dem Zentrum bei 6.51 ppm (6.64/6.38 ppm in $CDCl_3$). Verglichen mit Cyclopentadien 108[15] (6.43/6.28 ppm) ist es infolge der höheren Elektronegativität der Sulfonylgruppe nur wenig tieffeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen entsprechen exakt dem Sechsringanalogen 144[16]. Gegenüber 2,3-Dihydrothiophen-1,1-dioxid 147[17] sind lediglich die Protonen in ß-Position zur Sulfonylgruppe um etwa 0,4 ppm hochfeldverschoben. In der Protonenresonanz sind also keine Hinweise für einen paramagnetischen Ringstrom zu finden. Derivate des 1,1-Thiophendioxids weisen ähnliche Protonenresonanzen auf[127].

Interessant ist der Vergleich mit dem nichtoxidierten Heterocyclus Thiophen 143[113,114,128]. In 105 wird durch den Elektronenzug der Sulfonylgruppe die Elektronendichte im Fünfring verringert und die Ladungsdichte sowohl am Schwefelatom wie an den Sauerstoffatomen vergrößert. Dies wird durch die Resonanzstrukturen der Vinylsulfone zum Ausdruck gebracht[129].



Dagegen ist in Thiophen die Ladungsverteilung entgegengesetzt, da durch die Einbeziehung der d-Elektronenpaare des Schwefels zur Ausbildung eines aromatischen 6 π-Systems die Ladungsdichte im Ring erhöht wird. Dieser Unterschied in der elektronischen Struktur macht sich in einer Differenz von 0,6 ppm in der chemischen Verschiebung bemerkbar. Während 105, bezogen auf Cyclopentadien 108, nur wenig tieffeldverschoben ist, beträgt die Tieffeldverschiebung beim Thiophen 143 mehr als 1 ppm. Verdeutlicht wird der NMR-spektroskopische Unterschied durch den Bezug zu den beiden homoanalogen Verbindungen 144 und 145. Während beim Gang 145 → 143 die Protonen um ca. 1,3 ppm tieffeldverschoben werden, erfolgt beim Übergang 144 → 105 keine Veränderung der Protonenresonanz. Die Kopplungskonstante J_{23} des 1,1-Thiophendioxids ist mit 6,7 Hz größer als beim Thiophen, ein Beweis dafür, daß der Olefincharakter der beiden π-Bindungen gegenüber Thiophen erhöht ist. Der Vergleich mit den teilgesättigten Verbindungen 147 und 148 macht dies deutlich (Tab. 4.5).
Abb. 4.11 zeigt die Gegenüberstellung von experimentellem und computersimuliertem ^{1}H-NMR-Spektrum des 3-Brom-2,3-dihydro-thiophen-1,1-dioxids 122.
Die Daten des "Dimeren" 141 wurden durch eine Reihe von Doppel- und Mehrfachresonanzexperimenten gewonnen. In Abb. 4.12 ist exemplarisch die Mehrfachresonanz bei Einstrahlung in die Frequenzen der beiden gesättigten Brückenkopf-Protonen abgebildet. Dabei vereinfacht sich der olefinische Teil (ABCDEF eines ABCDEFXY-Systems) zu einem AB-Teil bei tiefem Feld für die α- und β-Protonen am Fünfring und einem CDEF-Teil für die ungesättigten Protonen am Sechsring. Beide Teile sind bei 400 MHz als Spektren 1. Ordnung interpretierbar. Durch den Wegfall von sechs Kopplungen mit $J < 1{,}0$ Hz nimmt, wie in Abb. 4.12 zu sehen ist, die Zahl der Linien von 28 auf 16 ab. Daraus können die vier verbleibenden vicinalen Kopplungskonstanten abgelesen werden. Insgesamt gewinnt man mit diesem Entkopplungsexperiment 10 der 11 in Tab. 4.5 angegebenen Kopplungen. Weitere Doppelresonanzmessungen dienten zur Kontrolle und zur Ermittlung von $^3J_{3a,7a} = 11{,}5$ Hz.

Tab. 4.5: Vergleich der Kopplungskonstanten in ungesättigten cyclischen Sulfonen, Sulfiden und Kohlenwasserstoffen (|J| in Hz)

System	-x-	$^3J_{\alpha,\beta}$	$^3J_{\beta,\beta'}$	$^3J_{\alpha,\beta'}$	$J_{\alpha,\alpha'}$	übrige J	Lit.
	SO_2 105	6.7	4.0	1.1	2.5		
	S 143	5.0	3.5	1.1	2.8		118b
	CH_2 108	5.0	1.9	1.1	2.0		130
		$^3J_{\alpha,\beta}$	$^3J_{\beta,\gamma}$	$^4J_{\alpha,\gamma}$	$J_{\gamma,\delta}$		
	SO_2 147	6.6	3.1	2.3	9.0 (cis) 4.2 (trans)		122
	S 148	6.1	2.8	2.2	10.0 (cis) 7.5 (trans)		122
	CH_2 149	5.8		2.2	9.3 (cis) 5.7 (trans)		124
	122	6.7	3.3	1.2	7.7 (cis) 3.1 (trans)	14.7 ($J_{2,2'}$)	
	141	6.8	3.5	2.3	11.5 (cis)	3.6 ($J_{3a,4}$) 2.3 ($J_{3a,5}$) 9.7 ($J_{4,5}$) 5.7 ($J_{5,6}$) 9.7 ($J_{6,7}$) 1.4 ($J_{6,7a}$) 4.0 ($J_{7,7a}$)	
$(CH_2{=}CH)_2SO_2$	153	10.0					124

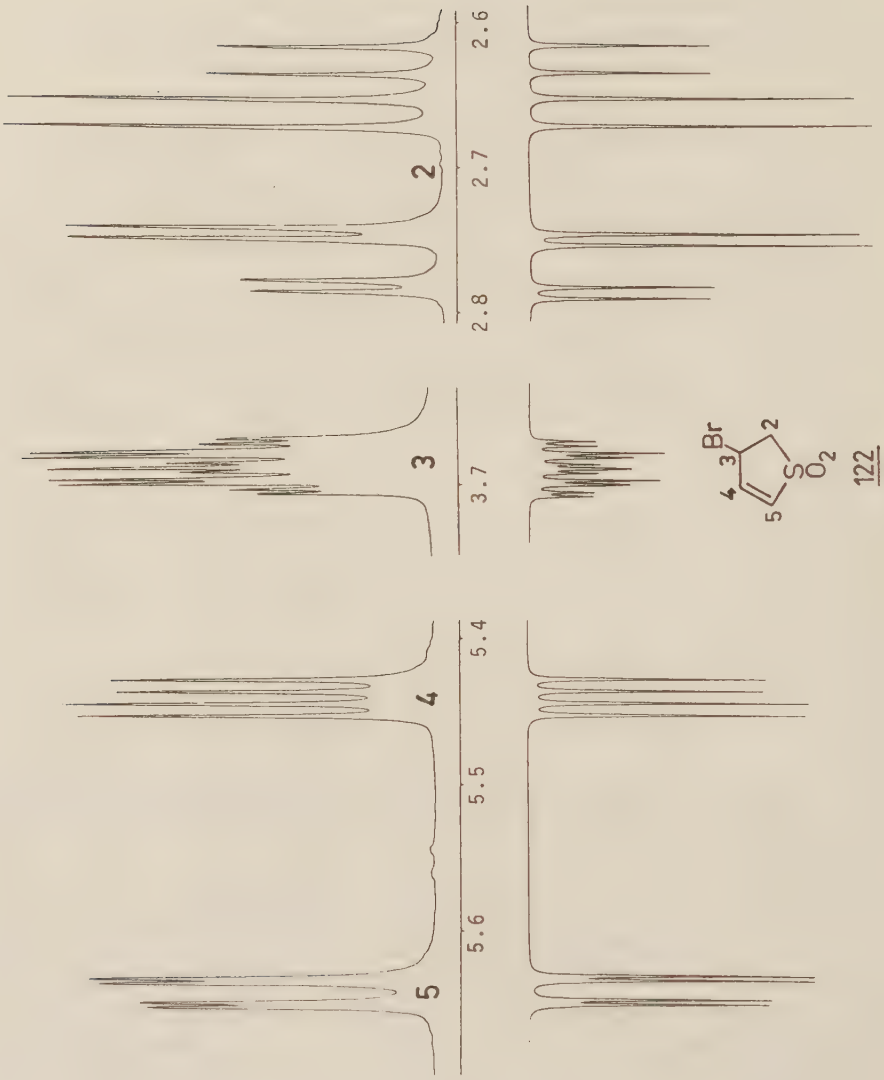


Abb. 4.11: ^{1}H-NMR-Spektrum von 122

oben: Messung in C_6D_6 bei 400 MHz; unten: Simulation mit LAOCOON III-Programm, Parametersatz: $\delta(2\text{-H})=5.64$, $\delta(3\text{-H})=5.44$ $\delta(4\text{-H})=3.69$, $\delta(5\text{-H})=2.76$ u. 2.65 ppm; $J_{2,3}=6.60$, $J_{2,4}=-1.24$ $J_{2,5}=0.0$, $J_{3,4}=3.30$, $J_{3,5}=0.0$, $J_{4,5}=3.10$ u. 7.70, $J_{5,5}=-14.67$ Hz

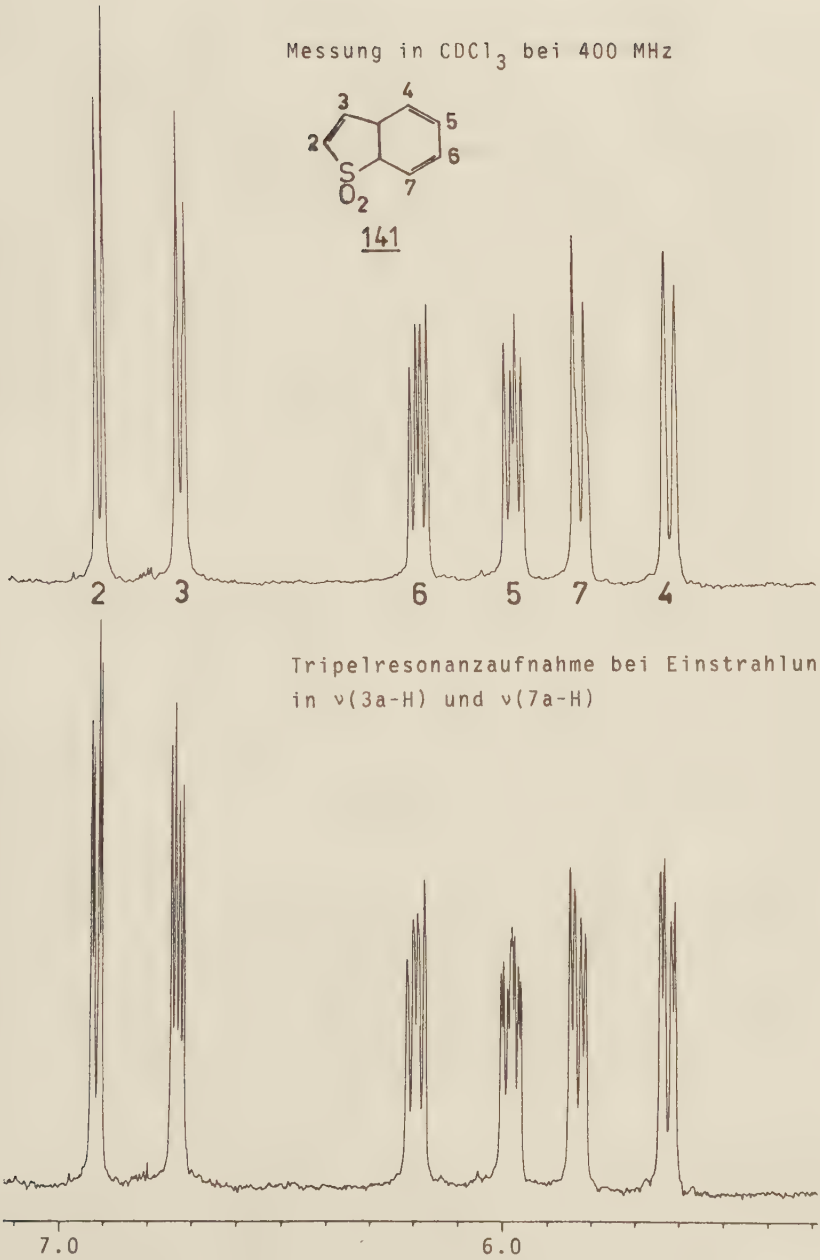
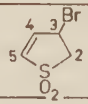
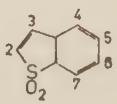


Abb. 4.12: ^{1}H-NMR-Spektrum (Olefinteil) von 141

4.3.3. ^{13}C-NMR-Spektren

Die ^{13}C-Signale der vier Kohlenstoffatome des 1,1-Thiophendioxids fallen bei δ= 129,1 zusammen (zufällige Isochronie); sie unterscheiden sich nur geringfügig von denen des Cyclopentadiens (132.7). In der ^{13}C-NMR-Spektroskopie hat der große elektronische Unterschied zwischen den Heterocyclen 105 und 143 wie erwartet keinen entscheidenden Einfluß auf die chemischen Verschiebungen. Entsprechend der höheren Elektronegativität der Sulfonylgruppe liegen die ^{13}C-Signale von 105 etwas mehr bei tieferem Feld. Dies steht im Einklang mit den benzokondensierten Analoga 150 und 151 (Tab. 4.6). Die ^{13}C-NMR-Daten der drei untersuchten Sulfone sind in Tab. 4.6 aufgeführt.

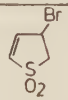
Tab. 4.6: Chemische Verschiebungen der C-Atome in ungesättigten, cyclischen Sulfonen, Sulfiden und Kohlenwasserstoffen (δ in ppm).

System	-x-	C_α	C_β	übrige C	Lit.
	SO_2 105	129.2	129.1		
	S 143	124.9	126.4		121
	CH_2 108	132.7	132.7		121
	SO_2 150	130.8	130.8		131
	S 151	126.4	124.0		131
	122	137.7	133.3	37.7 (C - 3) 56.3 (C - 2)	
	141	139.7	132.4	39.2 (C - 3a) 58.2 (C - 7a) 115.8 122.1 122.6 (C - 4,5, 126.8 6,7)	
$(CH_2 = CH)_2\ SO_2$		137.6	131.2		121

4.3.4. Lösungsmitteleinfluß auf die ^{1}H-chemischen Verschiebungen

Auffallend ist der gravierende Lösungsmitteleinfluß auf die chemischen Verschiebungen der Protonen[132], der durch die Solvatisierung der Heterocyclen mit Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen wird. Bei allen drei cyclischen Sulfonen 105, 122, 141 wirkt sich die Verwendung von Benzol-d_6 als Lösungsmittel anstelle von Deuterochloroform in einer Hochfeldverschiebung um mehr als 1 ppm und der teilweisen Veränderung des Aufspaltungsmusters aus (siehe experimenteller Teil).
Besonders stark betroffen sind die Protonen in β-Stellung zur Sulfonylgruppe mit einer Hochfeldverschiebung bis zu 1,4 ppm, die α-Protonen erfahren eine Verschiebung bis zu 1,1 ppm (Tab. 4.7). Erklären läßt sich dieser Sachverhalt damit, daß sich ein Benzolring nicht parallel über dem Heterocyclus anlagern kann, sondern durch die rechtwinklig zur Ringebene angeordnete Sulfonylgruppe etwas zur anderen Seite abgedrängt wird und somit den größeren Einfluß auf die β-Protonen ausübt. Der Verschiebungseffekt ist bei Thiophen mit nur etwa 0,3 ppm lange nicht so ausgeprägt[128b]; 105 hat gegenüber 143 die wesentlich besseren Acceptoreigenschaften.

Tab. 4.7: Lösungsmitteleinfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen in cyclischen Sulfonen(δ in ppm)
a, Lit. 118 b; gem. in Aceton-d_6; b, Lit. 128 b

	105		 122		141		143	
	α	β	α	β	α	β	α	β
$CDCl_3$	6.64	6.38	6.71	6.80	6.92	6.73	(7.25)[a]	(6.98)[a]
C_6D_6	5.67	5.39	5.64	5.44	6.16	5.44	6.93[b]	6.82[b]
Δ δ	0.97	0.99	1.07	1.36	0.76	1.29		

5. Untersuchung der Konformation und der elektronischen Struktur von Cycloalkinen

5.1. Konformative Effekte

Die Konformationen hochgespannter Ringsysteme haben einen entscheidenden Einfluß auf Ringspannung (und vice versa), Ringinversionsbarriere, intramolekulare Abstände zwischen funktionellen Gruppen und damit natürlich auf den Energiezustand des Moleküls. Vor der Diskussion intramolekularer Effekte sollte daher die exakte Konformationsanalyse[133] stehen. Bestehen große energetische Unterschiede zwischen den Konformeren, so liegt bei Raumtemperatur ausschließlich die energieärmste Konformation vor. Existieren dagegen zwei oder mehr Konformationsisomere mit ähnlicher Energie, dann stellt sich ein Gleichgewicht ein.
Ein wichtiges Kriterium stellt die Höhe der Ringinversionsbarriere dar. Die Energiebarriere für das Durchschwingen der Ringebene hängt ursprünglich mit der Geometrie des Konformers zusammen. Die Inversionsbarriere liegt umso niedriger, je besser Molekülgeometrie und Übergangszustand der Ringinversion, der als eben angenommen werden kann, übereinstimmen. Für ebene oder nahezu ebene Alicyclen ist die Inversionsbarriere dementsprechend niedrig, für stark gewinkelte dagegen groß. Dies bedeutet, daß Konformere mit annähernd Spiegelsymmetrie bezüglich der Ringebene, d.h. quasi C_s- oder C_{2v}-Symmetrie, äußerst geringe Aktivierungsenthalpien für die Ringinversion benötigen.
Durch die Erhöhung der Ringspannung wird naturgemäß die Konformation beeinflußt. In der Regel bewirkt die Zunahme der geometrischen Ringspannung eine stärkere Verdrillung des Ringes und damit auch die Anhebung der Ringinversionsbarrieren.
Die Konformationsgeometrien der ungesättigten Cycloalkine 4 - 6 und die damit verbundenen intramolekularen Wechselwirkungen werden anhand der ^{1}H-NMR- und PE-Spektren untersucht und mit theoretisch berechneten Werten verglichen.

5.2. MNDO-Konformationsberechnung

Zur Ermittlung der energieärmsten Konformation und der Größe der Ringinversionsbarriere bei hochgespannten cyclischen Kohlenwasserstoffen sind die semiempirischen MNDO-Berechnungen[134] hervorragend geeignet. Die Berechnungen der beiden Cyclooctadiene mit dieser Methode führen zu folgenden Ergebnissen[29,135] (Abb. 5.1).
Beim Dienin 6 liegt zwischen der günstigsten Konformation C_2 und der nächstgünstigeren Konformation C_{2v} eine Energiedifferenz von ΔH = 54 kJ/mol, so daß bei Raumtemperatur nur die C_2-Konformation existieren sollte. Dagegen besteht bei dem nichtkonjugierten Dienin 5 nur ein außerordentlich niedriger, innerhalb der Fehlergrenze der Rechnung liegender Energieunterschied von ΔH = 0,3 kJ/mol zwischen der planaren C_{2v}-Konformation und der etwas günstigeren, leicht verdrillten C_2-Konformation.
Während also für 6 die C_2-Symmetrie bei Raumtemperatur als sicher gelten kann, läßt sich aufgrund der MNDO-Rechnungen der Grundzustand von 5 nur alternativ vorhersagen: entweder eine total ebene C_{2v}-Konformation oder eine gering von der Ebene abweichende C_2-Konformation.

5.3. ^{1}H-NMR-spektroskopische Ergebnisse

Die in den Protonenspektren beinhalteten Informationen (chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten) geben Aufschluß über die Verknüpfung der Atome untereinander, aber auch über die Stellung weiterbenachbarter Atome zueinander, aus der man letztlich die Konformation ableiten kann[136].
Karplus[137] zeigte mit seinen Arbeiten die Winkelabhängigkeit der ^{3}J-Kopplungskonstanten auf: $^3J_{H,H'} \propto \cos\phi$
Das bei Raumtemperatur gemessene Aufspaltungsmuster des Protonenspektrums von 6 entspricht einem AA'BB'XX'YY'-System[135]. Es ist nicht mit einer C_{2v}-Konformation (6a) oder einer im Sinne der NMR-Zeitskala schnellen Ringinversion vereinbar.

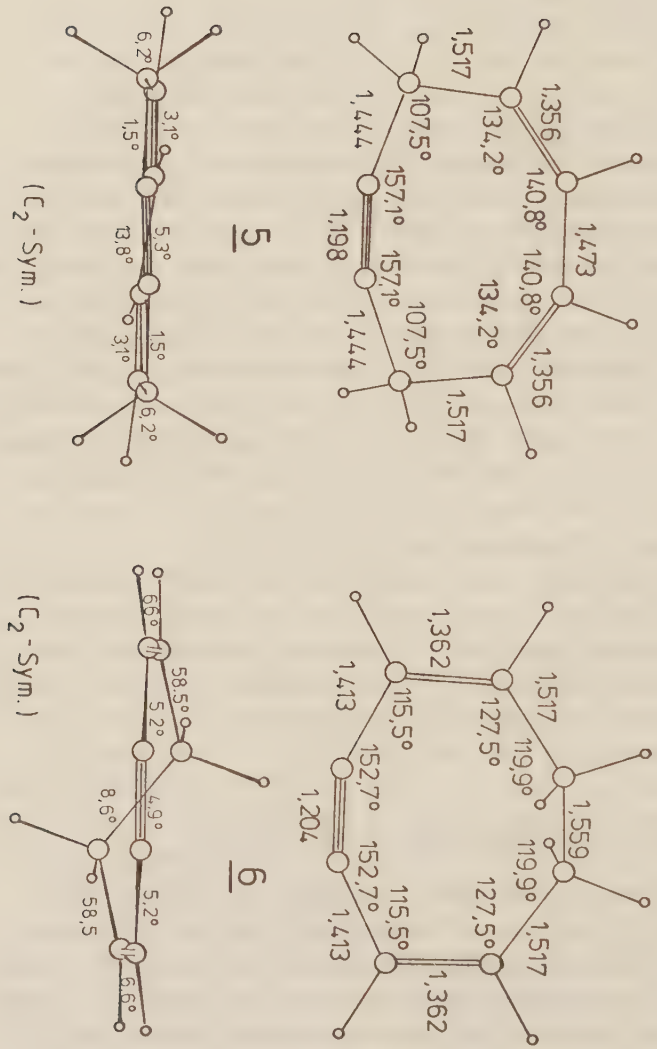
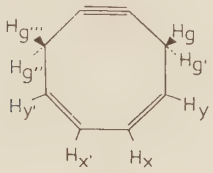
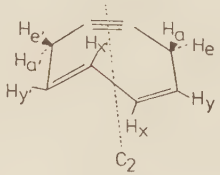


Abb. 5.1: Stereoskopische Projektion der energieärmsten Konformationen der Cyclooctadienine 5 und 6 entsprechend den MNDO-Berechnungen
oben: Bindungslängen und -winkel
unten: Torsionswinkel

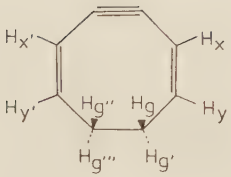
Bei einer möglichen C_s-Symmetrie (6b) sollte man gleiche ^3J-Kopplungskonstanten zwischen den symmetrischen Protonen der Methylengruppen erwarten. Tatsächlich findet man jedoch stark unterschiedliche Kopplungskonstanten, die auf eine Verdrehung der Ethylengruppe in Bezug auf die Ringebene hinweisen, was eine Symmetrieerniedrigung zu C_2 (6c) zur Folge hat (Abb. 5.2). Das Ergebnis der MNDO-Rechnung wird dadurch bestätigt.



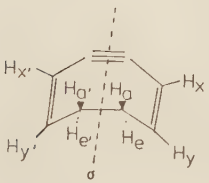
5a (C_{2v})



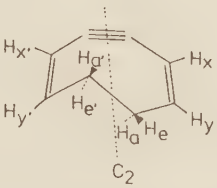
5b (C_2)



6a (C_{2v})



6b (C_s)

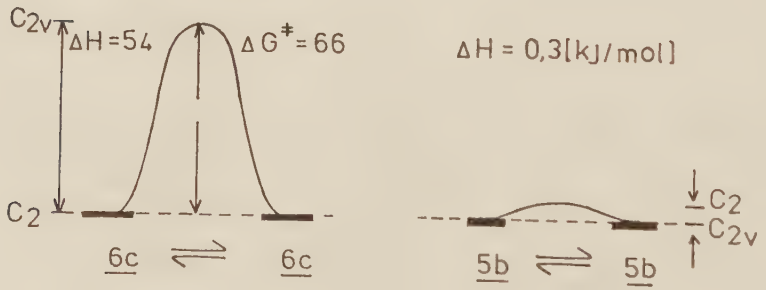


6c (C_2)

Abb. 5.2: Konformationen der Cyclooctadienine 5 und 6

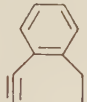
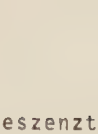
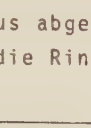
Im Falle des Dienins 5 ist das in der Protonenresonanz beobachtete XX'YY'GG'G''G'''-System[135] direkt vereinbar mit der C_{2v}-Konformation 5a; es ist aber auch vereinbar mit einer C_2-Konformation, die für die Ringinversion eine sehr niedere Aktivierungsschwelle besitzt. Das wäre bei der nach MNDO berechneten C_2-Konformation 5b der Fall, die sich nur ganz wenig von der C_{2v}-Konformation unterscheidet.

Man kann davon ausgehen, daß der Übergangszustand der Ringinversion energetisch (und geometrisch) in der Nähe der C_{2v}-Konformation liegt.
Die MNDO-Rechnung hat sich also auch bei diesem Ringsystem bewährt. Sie führt nicht nur zur Vorhersage der energieärmsten Konformation, sondern gestattet auch eine zuverlässige Aussage über die Barriere der Ringinversion.
1,5-Cyclooctadien-3-in 6 liegt bei Raumtemperatur in einer C_2-Konformation 6c vor, die sich geometrisch und energetisch signifikant von der C_{2v}-Konformation 6a unterscheidet; 1,3-Cyclooctadien-6-in 5 hat dagegen eine ebene oder eine schnell invertierende, fast ebene Konformation 5a (C_{2v}) oder 5b (C_2).
Das folgende Diagramm veranschaulicht die Umwandlung der Enantiomeren:



In Tab. 5.1 sind die Daten der Ringinversion für Cyclooctin, die Cyclooctenine und -dienine sowie das dibenzokondensierte Analoge 16 aufgeführt.

Tab. 5.1: Koaleszenztemperaturen von Cycloalkinen und daraus abgeschätzte freie Aktivierungsenergien für die Ringinversion

	 1	15[17]	3[13]	4[12b]	2[12b]	 5[135]	 6[135]	16[21,22]
T_c [°C]	<-90	-56	-60	-50	-20	<-50	+60	+112
ν_o [MHz]	400	80	100	80	80	90	90	90
$\Delta G^{\neq}_{T_c}$ [kJ/mol]	<40	46	42	45,6	52		65,6	78,2

Durch zusätzliche Doppelbindungen bzw. Anellierung von Benzolringen nimmt die Beweglichkeit des Achtrings erheblich ab, die Ringinversionsbarriere wird deutlich größer. Beim Cyclooctin ist die Ringinversion selbst bei -90°C noch nicht eingefroren. Die größeren Ringinversionsbarrieren bei den anderen Achtringalkinen 2 - 6 sind u.a. eine Folge der erhöhten Ringspannung. Wie der Vergleich zwischen 5 und 6 zeigt, stellt die Ringspannung jedoch nicht den Hauptfaktor dar. Obwohl beide Dienine ähnlich geometrische Ringspannungen[29] aufweisen, liegt die Koaleszenztemperatur von 6 bei + 60°C, während bei 5 bis - 50°C keine Veränderung des ^{1}H-NMR-Spektrums, d.h. keine Einfrierung der Inversion unter der Annahme einer C_2-Geometrie zu beobachten ist. Die Höhe der Ringinversionsbarriere $\Delta G^{\ddagger}$ ist hauptsächlich davon abhängig, wie nah Übergangszustand und Grundzustand konformativ übereinstimmen. Da sich bei 6 die C_2-Konformation nur geringfügig vom Übergangszustand der Ringinversion unterscheidet genügt hier, wie bereits in der MNDO-Rechnung vorausgesagt, eine äußerst geringe thermische Energiezufuhr für das Durchschwingen der Ringebene.
Der Versuch die Koaleszenztemperatur des Cyclooctins am Hochfeldspektrometer zu messen, wurde bei - 90°C abgebrochen. In erster Näherung ist die Geschwindigkeitskonstante der Ringinversion am Koaleszenzpunkt $k_{Koal.}$ proportional zur Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen der Protonen A und B[136].

$$k_{Koal.} \propto \sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J_{AB}^2} = \frac{kT}{h} \times e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung läßt sich bei Kenntnis der Koaleszenztemperatur T_C die Größe der Energiebarriere $\Delta G^{\ddagger}$ berechnen.

$$\Delta G^{\ddagger} = 19{,}13\ T_C\ (9{,}97 + \lg T_C/\Delta\nu)\ [J/mol] \text{ mit } \Delta\nu = k_{Koal.}/2{,}22$$

Für einen gegebenen Wert $\Delta G^{\ddagger}$ muß mit zunehmendem Frequenzabstand $\Delta\nu$ auch die Koaleszenztemperatur ansteigen. Diese Tatsache macht man sich bei der Verwendung eines Hochfeldgerätes zunutze, das die chemischen Verschiebungen der betreffenden Protonen auseinander zieht. Man sollte daher mit einem Hochfeldspektrometer die von vornherein als sehr tief eingeschätzte Koaleszenztemperatur des Cyclooctins besser erreichen können. Bis - 40°C bleibt das Protonenspektrum unverändert. Bei - 75°C ist die Feinaufspaltung der γ -Methylenprotonen verschwunden und das Aufspaltungsmuster der α -Protonen etwas verändert. Die Messung wurde bei - 90°C abgebrochen, ohne daß bis dahin eine charakterische Aufspaltung der α -Protonen stattgefunden hat. Das bedeutet, daß die Energiebarriere kleiner als 40 kJ/mol abgeschätzt werden muß.

5.4. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen

5.4.1. Allgemeines

Sowohl die MNDO-Berechnungen wie die Protonenresonanz sprechen für die verdrillte C_2-Symmetrie von 6 und für eine planare oder zumindest fast planare Geometrie des Diens 5. Die Geometrie der Alicyclen ist entscheidend für die Frage einer evtl. auftretenden Homoaromatizität. Voraussetzungen für die Homoaromatizität[138] sind die möglichst ebene Anordnung der beteiligten π-Zentren und ein nicht zu großer Abstand zwischen den π-Orbitalen, so daß die Ausbildung eines delokalisierten Elektronensextetts, wie es die Hückel-Regel fordert, möglich ist. Im Fall des Dienins 5 ist die Planarität der 1,3-Dienstruktur und der Dreifachbindung annähernd gewährleistet und man erwartet hier am ehesten räumliche π-Wechselwirkungen. Die Photoelektronenspektroskopie (PES)[139] stellt die Methode der Wahl dar, um solche through-space-WW erkennen und quantitativ erfassen zu können[140].

In der PES wird die Energie gemessen die nötig ist, um ein Elektron aus einem Molekül herauszuschlagen, wobei ein Radikal-Kation zurückbleibt. Beim Bestrahlen mit der Helium (I)-Linie werden Elektronen aus allen oberen besetzten Molekülorbitalen entfernt. Unter Annahme der Gültigkeit des Koopmans-Theorems[141], daß die vertikale Ionisierungsenergie $I_{v,J}$ der negativen Orbitalenergie π_J entspricht, hat man einen leichten experimentellen Zugang zu den Orbitalenergien der obersten besetzten MO's. Zur Ionisation von π-Elektronen sind naturgemäß niedrigere Energien nötig als bei σ-Elektronen, so daß diejenigen Banden im PE-Spektrum, die den π-MO's zuzuordnen sind, im allgemeinen schön abgetrennt von den restlichen σ-Banden liegen.
Die Feinstruktur der Banden wird durch Schwingungsübergänge hervorgerufen. Das vertikale Ionisierungspotential entspricht dem 1←0-Übergang, der in der Regel den höchsten Franck-Condon-Faktor aufweist.

5.4.2 Konformative Auswirkungen auf die PE-Spektren cyclischer Alkine

Die beiden senkrecht zueinander stehenden π-Bindungen des Acetylens sind entartet und besitzen dementsprechend gleiche Ionisationspotentiale. Werden die π-Orbitale durch Wechselwirkungen mit benachbarten Gruppen gestört, dann kommt es zu einer Aufspaltung der Orbitalenergien. Für die Lage und die Differenz zwischen den beiden Banden, die den π_x- und π_z-Orbitalen zuzuordnen sind, kommen folgende Effekte in Betracht:

- Substituenteneinfluß[144] (trough bond-WW.)

Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen üben einen π-destabilisierenden, induktiven Effekt aus. Je größer der Alkylrest, umso niedriger liegt die für die Ionisation der π-Elektronen benötigte Energie[145]:

$H - C \equiv C - H$	$I_v = 11.40$ eV
$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	9.59
$C_2H_5 - C \equiv C - C_2H_5$	9.25
$C_4H_9 - C \equiv C - C_4H_9$	9.06
Cyclooctin	9.20

Mit zunehmender Anzahl von π-Bindungen in einem gegebenen Molekülgerüst verschiebt sich der Schwerpunkt der π-Orbitalenergien $\overline{\varepsilon(\pi)}$ zu niedrigeren Energiewerten[142].

$$\overline{\varepsilon(\pi)} = \frac{1}{n} \Sigma \varepsilon_J(\pi) = - \frac{1}{n} \Sigma I_{v,J}(\pi)$$

Gleichzeitig werden auch die σ-Orbitale durch den Anstieg im s-Charakter energetisch abgesenkt (vgl. Abb. 5.4.).

- konjugative Wechselwirkungen

Direkt benachbarte π-Systeme bewirken den größten Energieunterschied zwischen den beiden π-MO's. Der Grad der Aufspaltung hängt von dem Winkel zwischen den π-Orbitalen ab.

- homokonjugative Wechselwirkungen

Durch Mixen mit dem dazwischenliegenden Methylen-σ-Orbital wird die symmetrische SS-π-Bindungskombination der zwei π-Orbitale destabilisiert, während die unsymmetrische SA-π-Kombination unbeeinflußt bleibt. Diese Wechselwirkung kann beträchtliche Maße annehmen, wie der Vergleich von cis-cis-(ΔE = 0,50 eV) und trans-trans-1,6-Cyclodecadien (ΔE = 1,70 eV) zeigt[143]. Repräsentativ für homokonjugierte Wechselwirkungen dürfte der Wert von 0,66 eV sein, der bei 1,4-Cyclooctadien gefunden wird[142].
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß direkte Konjugation und Homokonjugation zu entgegengesetzten Aufspaltungsrichtungen bei den SS- und SA-π-Bindungskombinationen führen[147].

- räumliche Wechselwirkungen[146-148] (through space)

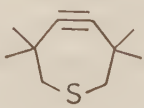
Wie bereits erwähnt ist die Dreifachbindung bei geeigneter Molekülgeometrie in der Lage, mit anderen π-Systemen in Wechselwirkung zu treten. Je geringer der Abstand, umso größer wird das Überlappungsintegral zwischen den gegenüberliegenden π_z-Orbitalen und damit die Aufspaltung zwischen den π_x- und π_z-Orbitalen der Dreifachbindung. Solche through-space-Wechselwirkungen erniedrigen die Energie der positiven Überlappungskombination der π- und π*-Zustände. Dementsprechend liegt das symmetrische SS-π-Niveau unter dem antisymmetrischen SA-π-MO. In Norbornadien, das eine gute Modellverbindung für räumliche π-Wechselwirkungen darstellt, ergibt sich dadurch ein SS-SA-Aufspaltung von 0.85 eV[147].

- Ringspannung

Dieser Effekt wirkt sich naturgemäß besonders auf das in der Ringebene liegende π_x-System aus, so daß das π_x-System etwas stärker angehoben wird als das senkrecht dazu stehende π_z-Orbital. Die dadurch bedingte Aufspaltung ist allerdings erst ab einer Deformation der ursprünglich linearen C-C≡C-C-Gruppierung von mehr als 30°C meßbar[149]. So liegt die Differenz beim Cyclooctin[28] (α = 21,5°, Δε < 0.2 eV) unter dem Auflösungsvermögen der PE-Spektrometer, während sie bei dem höher gespannten 3,3,8,8-Tetramethylcycloheptin 19[24] (α = 34,2°, Δε = 0.32 eV) und seinem Schwefelanalogon 20[25] (Δε = 0.31 eV) deutlich sichtbar ist.
MINDO/2-Berechnungen[150] über die Winkelabhängigkeit der Orbitalenergiedifferenz bei Alkinen sagen z.B. für Dehydrobenzol 154 einen Wert von über 1 eV voraus[151].

1

19



20

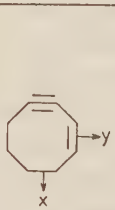
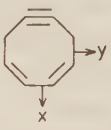
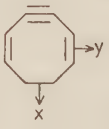
154

5.4.3. PE-Spektren der Cycloalkine 4-6 -Korrelation mit Cycloalkenen

In Tab. 5.2 sind die π-Ionisationspotentiale der Verbindungen 4 - 6 zusammengestellt*. Durch die mit den semiempirischen Programmen MNDO[134] und MINDO/3[152] für die jeweils optimierte Geometrie berechneten Orbitalenergien ε_J können die Banden (Abb. 5.3) den Molekülorbitalen zugeordnet werden.
Wie Tab. 5.2 zeigt stimmen die errechneten Werte in erster Näherung mit den experimentell ermittelten Ionisationspotentialen $I_{V,J}$ überein, zumindest die Reihenfolge der Orbitale wird in beiden Programmen richtig wiedergegeben. Zwar erscheinen bei MINDO/3 nicht verifizierbare σ-Molekülorbitale oberhalb 10 eV im π-Orbitalbereich, dafür liegen aber die beiden obersten π-Orbitalenergien sehr dicht am Experiment.
Zur Beurteilung der räumlichen Wechselwirkungen müssen Modellverbindungen herangezogen werden. Sinnvollerweise geschieht die Interpretation der PE-Spektren der Cycloalkine durch Vergleich mit den analogen Cycloalkenen[142] (Abb. 5.4). Cycloocten 155 besitzt eine Ionisationsbande bei 8.98 eV. Befinden sich zwei Doppelbindungen in dem Achtring, dann tritt aus den genannten Gründen eine Aufspaltung der beiden Orbitalniveaus ein. Zudem verschiebt sich der Schwerpunkt durch den induktiven Effekt der zusätzlichen Doppelbindung zu höheren Ionisationspotentialen. Die Aufspaltung ist bei den drei isomeren Cyclooctadienen naturgemäß von unterschiedlicher Größe. 1,3-Cyclooctadien 61 zeigt aufgrund der direkten Konjugation der π-Systeme die größte Differenz (1.32 eV), gefolgt vom 1,4-Dien 156 infolge der homokonjugativen Wechselwirkung (0.66 eV).

* Herrn Prof. Dr. Gleiter (Heidelberg) danke ich für die Bereitstellung des PE-Spektrometers und die Diskussion der PE-Spektren. Herrn Flatow danke ich für die Aufnahme der Spektren, Herrn Dipl.-Chem. Schäfer für die MINDO/3-Berechnungen.

Tab. 5.2: PES-Ionisationspotentiale und berechnete Energien der π-Orbitale der Cycloalkine 4 - 6 (in eV), Molekülorbital-Abbildungen nach MINDO/3

	Orbital-zuordnung	$I_{v,J}$ PES	ϵ_J^{135} MINDO/3	ϵ_J^{29} MNDO
 4 (C_1)	π^-	8.55	- 8.76	- 9.31
	π_x	9.48	- 9.38	-10.37
	π^+	10.88	-11.24	-11.67
 5	π^-	8.75	- 8.83	- 9.17
	π_x	9.53	- 9.30	-10.35
	π_z	9.60	- 9.69	-10.47
	π^+	10.80	-11.43	-11.29
 6 (C_2)	π^-	8.4	- 8.39	- 8.99
	$\pi_{(x)}$	9.6	- 9.28	-10.08
	$\pi_{(z)}$	10.37	- 9.96	-10.62
	π^+	11.45	-12.30	-12.35

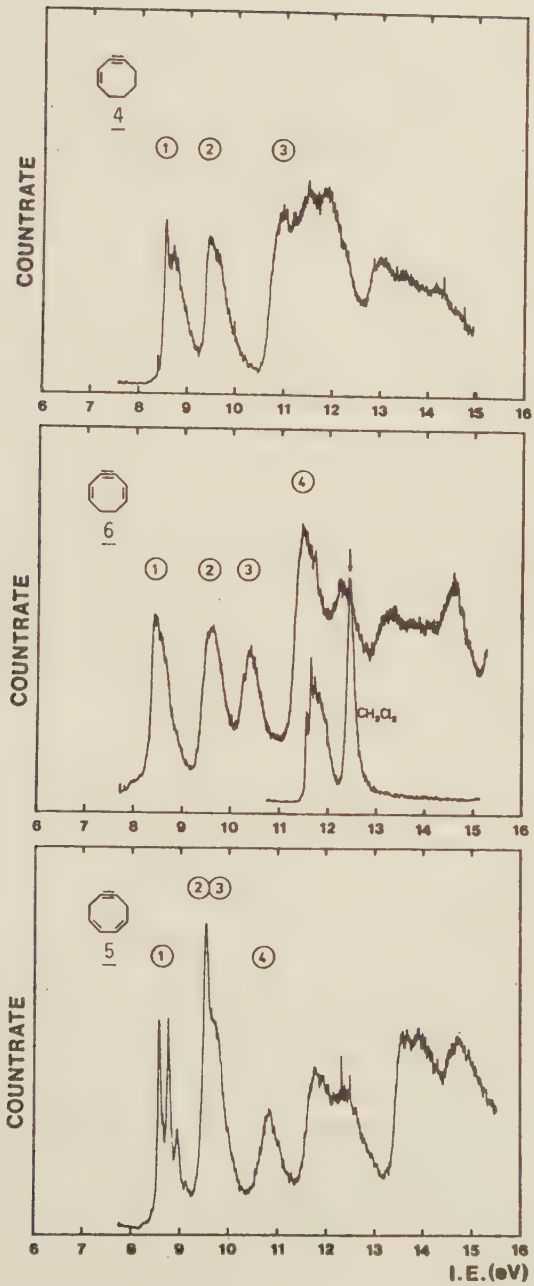
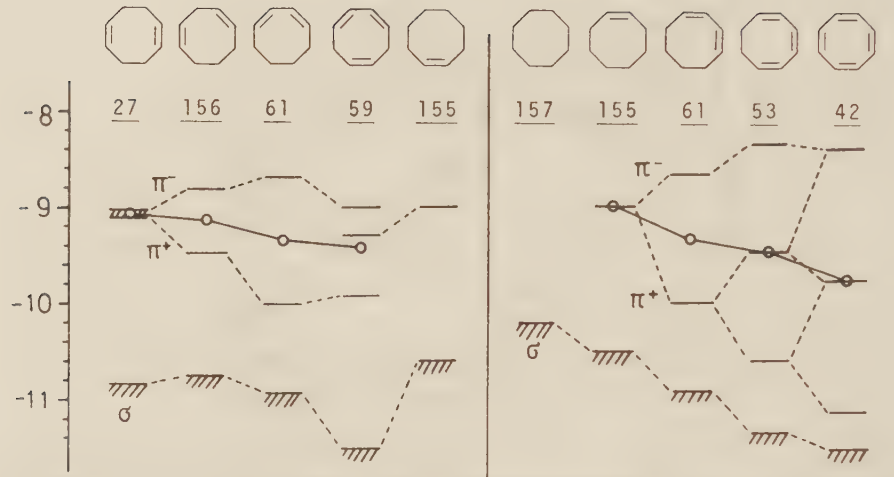


Abb. 5.3: PE-Spektren der Cycloalkine 4 - 6



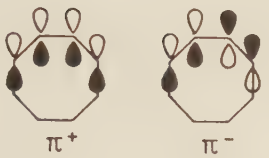
π^-	9.06	8.81	8.68	8.98				8.68	8.37	8.42
π_z				9.28	8.98		8.98		9.48	9.78
π^+	9.06	9.47	10.00	9.92				10.00	10.61	11.15

Abb. 5.4: Korrelationsdiagramme für die π-Orbitale der Achtringalkene ($|I_{v,J}|$ in eV)[142]

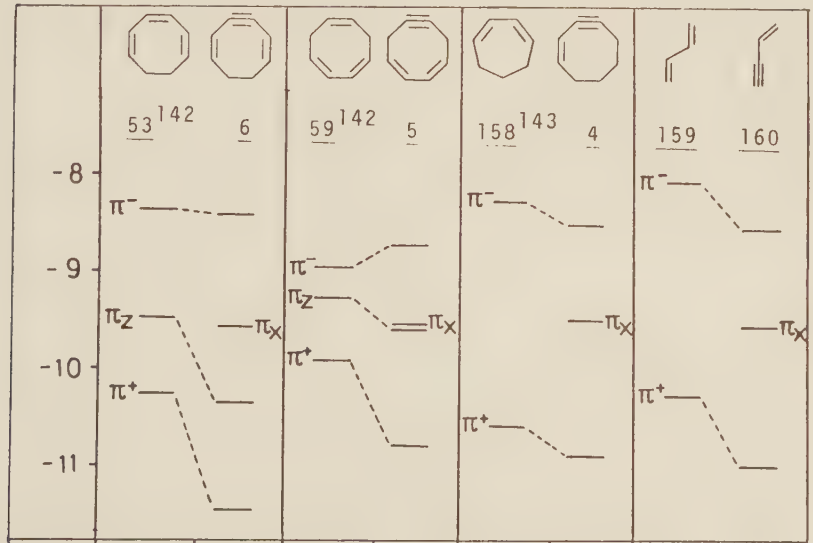
Beim 1,5-Dien 27 verschwindet die Aufspaltung fast völlig (< 0.2 eV). Obwohl hier die räumliche π-Wechselwirkung besonders wirksam sein sollte, wird die dadurch bedingte Aufspaltung durch Symmetrieeigenschaften des Moleküls wieder rückgängig gemacht[147].

Vergleicht man nun die konjugierten Cycloalkine mit dem 1,3-Dien 61 ($\Delta\varepsilon$ = 1.32 eV) so fällt auf, daß die entsprechenden Orbitale bei 6 ($\Delta\varepsilon$ = 3.03 eV) und 4 ($\Delta\varepsilon$ = 2.33 eV) wesentlich weiter auseinanderliegen. Dies geht auf die Einebnung des Diensystems in 4 und 6 gegenüber 1,3-Cyclooctadien zurück, bei dem die beiden π-Bindungen stark gegeneinander verdreht sind. Bekanntlich ist das Überlappungsintegral zwischen benachbarten π-Bindungen, ausgedrückt durch den Wechselwirkungsparameter β, abhängig vom Torsionswinkel φ:

$\Delta\varepsilon(\pi^- - \pi^+) = 2\beta$ $\qquad \beta = \beta_o \times \cos\phi$



In 1,3-Cycloheptadien 158, dessen Dieneinheit weit weniger verdrillt ist, kommt dies in einer Orbitalaufspaltung von 2.30 eV zum Ausdruck, die vollkommen mit der von 4 übereinstimmt[146]. Für die Abschätzung des Dienbeitrags zum PE-Spektrum des Enins stellt daher das PE-Spektrum des 1,3-Cycloheptadiens ein besseres Modell dar. Offenkettige Analoga, wie 1,3-Butadien 159 und Vinylacetylen 160 zeigen Aufspaltungen in der gleichen Größenordnung (Abb. 5.5).

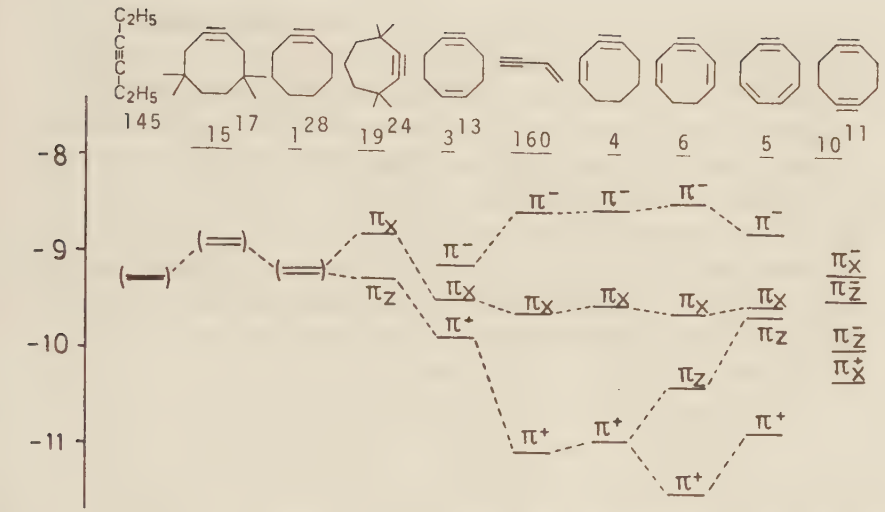


	53	6	59	5	158	4	159	160
π^-	8.37	8.42	8.98	8.75	8.31	8.55		
π_X		9.59		9.53		9.48		
π_Z	9.48	10.37	9.28	9.60				
π^+	10.61	11.45	9.92	10.80	10.63	10.88		

Abb. 5.5: π- Orbitalenergien von Alkinen und Alkenen

Die Orbitalenergien der beiden Cyclooctatriene, die noch am ehesten als Modellsubstanz für die analogen Cyclooctadienine herangezogen werden können, sind aus der Abb. 5.4 ersichtlich. Durch die Einführung der dritten Doppelbindung resultiert beim 1.3.6-Trien 59 ($\Delta\varepsilon$ = 0.94 eV) eine Verringerung, beim durchkonjugierten 1.3.5-Trien 53 dagegen eine erhebliche Vergrößerung der π^--π^+ -Orbitalenergieabstände in Bezug auf das 1.3-Dien 61. Diese Tendenz liegt auch bei den entsprechenden Dieninen 5 bzw. 6 vor. Allerdings sind hier die Aufspaltungen aufgrund der ebenen Trienstrukturen noch wesentlich ausgeprägter (Abb. 5.5). Von diesem konjugativen Effekt sind natürlich nur die π_z-Orbitale der Dreifachbindungen betroffen. Die energetische Lage der π_x-Orbitale scheint nahezu unabhängig von anderen π-Bindungen im Alkin zu sein. In allen vermessenen Cycloalkinen sowie in Vinylacetylen 160 beträgt die Ionisierungsenergie etwa 9.50 eV (Abb. 5.6).

Weiterhin erkennt man aus Abb. 5.5 deutlich, daß die Schwerpunkte der Cycloalkin-Orbitalenergien im Vergleich zu den entsprechenden Cycloalkenen zu höheren Ionisierungspotentialen hin verschoben werden. Dies geht auf den π-stabilisierenden Effekt der Alkingruppe zurück, was anhand des Vergleichs Butadien-Vinylacetylen sichtbar wird.



$\pi^-(x)$					9.10	8.58	8.55	8.42	8.75	9.16
π_x	9.25	(8.90)	(9.20)	8.80	9.43	9.58	9.48	9.59	9.53	9.30
π_z	9.25	(8.90)	(9.20)	9.12				10.37	9.60	9.75
$\pi^+(z)$					9.85	11.00	10.88	11.45	10.80	10.07

Abb. 5.6: Korrelation der π-Orbitale in Alkinen
($|I_{v,J}|$ in eV)

5.4.4. Diskussion der Homoaromatizität von 1,3-Cyclooctadien-6-in

Im π-Bereich des PE-Spektrums von 5 (Abb. 5.2) erscheinen drei Banden mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1. Die Ionisationspotentiale stimmen mit denen des Enins 4 nahezu überein. Der erste Peak entspricht der antibindenden (π^-), der dritte Peak dem bindenden (π^+) Molekülorbital, die durch Linearkombination der beiden konjugierten Doppelbindungen entstehen. Wie oben schon angedeutet, ist die π^+-π^--Aufspaltung geringer als bei dem durchkonjugierten Dienin 6.

Eine evtl. mögliche Homoaromatizität wird durch das PE-Spektrum ausgeschlossen, da durch diese through-space-Wechselwirkung die beiden Dreifachbindungsorbitale π_x und π_z weit auseinander geschoben werden müßten. Die ebene Anordnung der π-Systeme ist zwar gewährleistet, gegen eine nennenswerte räumliche Wechselwirkung spricht jedoch der zu große Abstand, der durch die weitgehende Planarität des gesamten Achtringes, also auch an den Methylengruppen, bedingt ist. Bei abgewinkelten Methylengruppen, wie z.B. bei cis-cis-cis-1,4,7-Cyclononatrien (Trishomobenzol) 161[153] sollte dieser Effekt signifikanter sein.

161

Als Gründe für die mangelnde Wechselwirkung können also der zu große Abstand, aber auch die unterschiedlichen Basisenergien[146] der beiden π-Teilsysteme angeführt werden. Der sehr geringe Energieunterschied von nur 0.07 eV zwischen den π_x- und π_z-Orbitalen wird durch die geometrische Ringspannung verursacht, die sich auf das π_x-Orbital in der Molekülebene stärker auswirkt als auf das dazu senkrechte π_z[151].

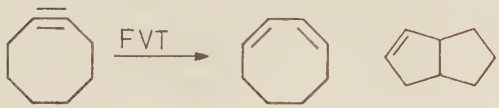
6. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Chemie der hochgespannten Cycloalkine. Anhand der unterschiedlich stark gespannten Vertreter Cyclooctin 1, Cycloocten-3-in 4, 1,3-Cyclooctadien-6-in 5 und 1,5-Cyclooctadien-3-in 6 werden Reaktionsverhalten und elektronische Struktur dieser Verbindungsklasse eingehend untersucht und offenkettigen Alkinen gegenübergestellt.

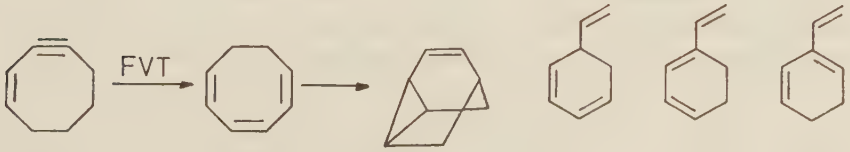
1 4 5 6

Die Hauptinteressen gelten der Auswirkung der Ringspannung auf die thermischen Isomerisierungen (intramolekulare pericyclische Reaktionen) und Diels-Alder-Additionen der aktivierten Dreifachbindungen. Es wird eine breit anwendbare Aromatensynthese ausgearbeitet, die auf der Cycloaddition an cyclische Diene mit guten Abgangsgruppen beruht.

Unter den Bedingungen der Blitzvakuumthermolyse (FVT), bei der intermolekulare Reaktionen ausgeschlossen sind, findet man folgende Prozesse:



1 61 62



4 53 54 55 56 57

6 42 41

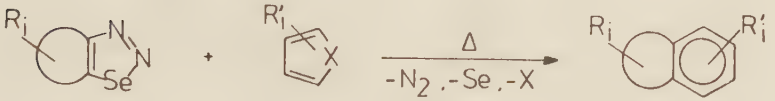
5 41

Das spezielle Augenmerk liegt auf den beiden Cyclooctadieninen und ihren Isomerisierungen auf der theoretisch besonders interessanten C_8H_8-Hyperfläche. Im Fall des Dienins 5 stellt Styrol 41 das einzige Umlagerungsprodukt dar. Bei 6 wird neben Styrol in Temperaturbereichen <600°C bevorzugt Cyclooctatetraen 42 gebildet. Eine Isomerisierung zu 1,2-Dihydropentalen 44 oder Benzocyclobuten 49, die bei den beiden isomeren Cyclooctadienen gefunden wurde, sowie zu 1,5-Dihydropentalen 43 oder Semibullvalen 162, die häufig bei Umlagerungen in der C_8H_8-Reihe entstehen, wird nicht beobachtet.

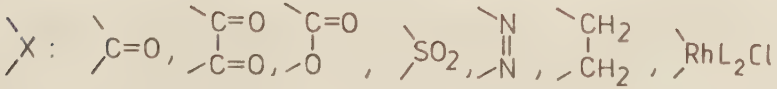
43 44 49 162

Die Thermolyse des Enins 4 führt zu einer ganzen Palette an C_8H_{10}-Kohlenwasserstoffen. Durch Kontrollthermolysen mit 1,3,5-Cyclooctatrien 53 wird nachgewiesen, daß es sich bei den Isomeren 54 - 57 um Sekundärprodukte handelt.

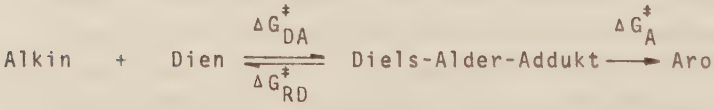
Cyclooctin lagert sich je nach Thermolysebedingungen (laut GC-MS) in eine große Anzahl an C_8H_{12}-Isomeren um. Hauptisomerisierungsprodukte sind jedoch eindeutig 1,3-Cyclooctadien 61 und Bicyclo[3.3.0]oct-2-en 62.
Alle thermischen Isomerisierungen lassen sich formal durch pericyclische Reaktionen plausibel erklären. Diradikalische Zwischenstufen sind jedoch unter den verwendeten Thermolysetemperaturen nicht auszuschließen.
Zur Darstellung von hochgespannten Cycloalkinen hat sich die Pyrolyse der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole 22 als besonders geeignet erwiesen. Bedingt durch die thermische Labilität der entstehenden Cycloalkine werden die Ausbeuten an isolierbarem Produkt mehr oder weniger reduziert.
Durch Cycloaddition an Diene können die Cycloalkine während der Selenadiazolpyrolyse direkt nach ihrem Entstehen umgesetzt werden. Dadurch lassen sich die Ausbeuten ganz erheblich steigern. Verwendet man cyclische Diene 24 mit guten Abgangsgruppen X, dann eröffnet dieses Eintopfverfahren einen leichten präparativen Zugang zu anellierten Aromaten 26. Die Variationsmöglichkeiten in Bezug auf Cycloalkin, Dien und Abgangsgruppe X gewährleisten einen sehr breiten Anwendungsbereich dieser Aromatensynthese.



22 24 26



Am Beispiel der Aromatendarstellung aus Cyclooctin und 2-Pyronderivaten (X =O-CO) wird der elektronische Einfluß der Dienkomponente auf die Cycloaddition an Cycloalkine untersucht. Aus dem Reaktionsverhalten geht im Einklang mit Grenzorbital-Korrelationen hervor, daß es sich hierbei um Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf handelt (LUMO-Dien/HOMO-Dienophil kontrollierte $[{}_{\pi}4_{s} + {}_{\pi}2_{s}]$-Cycloaddition).
Die bei der Aromatensynthese intermediär entstehenden, überbrückten 1,4-Cyclohexadiene 25 weisen je nach Abgangsgruppe sehr unterschiedliche Stabilität auf. Mit Hilfe kinetischer Messungen (^{1}H-NMR-Spektroskopie, Photokinetik) lassen sich die untersuchten Tricyclen entsprechend ihren Überbrückungen X in drei Gruppen einteilen :



23 24 25 26

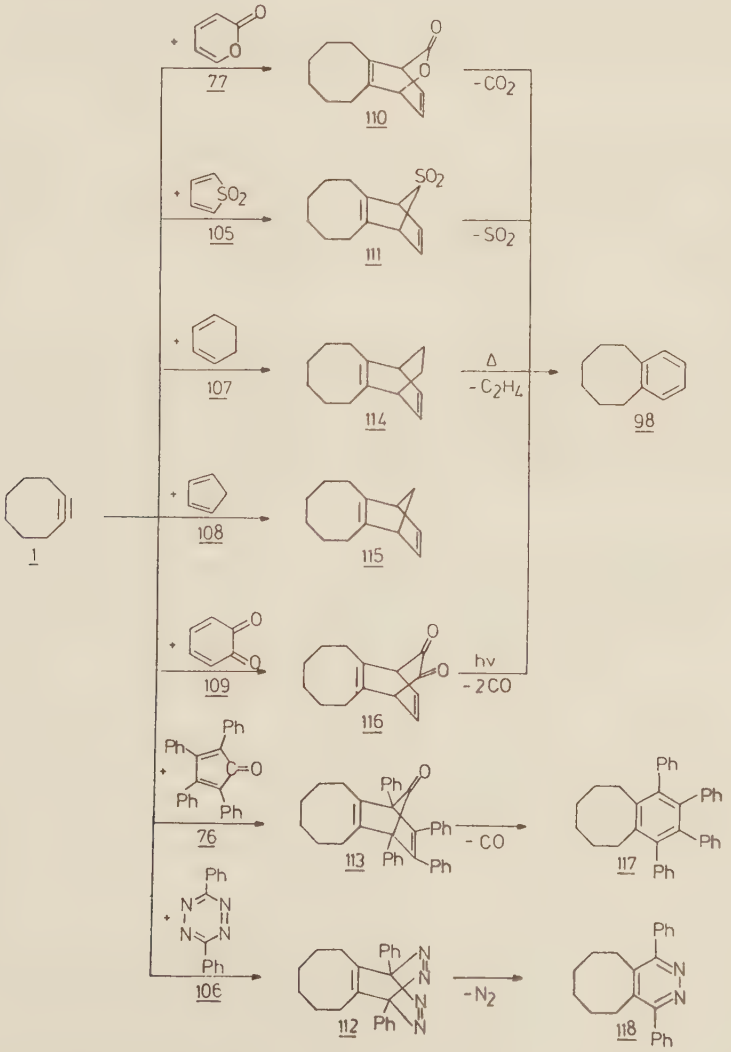
1. $\Delta G^{\ddagger}_{A} < \Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{RD}$ X: N ≡ N, CO, O-CO, SO_2

2. $\Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{A} < \Delta G^{\ddagger}_{RD}$ X: CH_2-CH_2, CO-CO

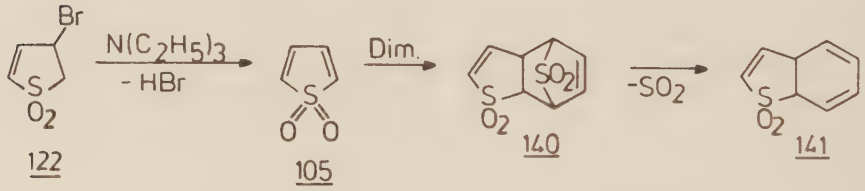
3. $\Delta G^{\ddagger}_{DA} < \Delta G^{\ddagger}_{RD} < \Delta G^{\ddagger}_{A}$ X: CH_2

Während die heterocyclischen und CO-überbrückten Systeme nach der Entstehung spontan aromatisieren, sind die C_2H_4-, C_2O_2- und CH_2-überbrückten 1,4-Cyclohexadiene stabil. Die Abspaltung der Ethylengruppe setzt oberhalb 100°C ein und folgt in aprotischen Medien dem Reaktionsgesetz 1. Ordnung: $\log k_T = 13{,}85\text{-}134400/2{,}3026\ RT$.

Dagegen ist das methylenüberbrückte System sehr beständig und zerfällt erst bei höheren Temperaturen, bevorzugt in einer Retro-Dien-Reaktion. Im Fall des thermisch äußerst resistenten Dions kann die Bisdecarbonylierung photochemisch glatt erreicht werden (89 % Aromatisierung); die Photokinetik zeigt eine einzige linear unabhängige Reaktion mit einer Quantenausbeute von 42 %.



Bei der Verwendung von Thiophendioxid 105 als Additionspartner für Cyclooctin gelingt es, das instabile Dien ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch zu erfassen. Übereinstimmend mit LCGO-Rechnungen und chemischem Verhalten sprechen auch die Protonenresonanzen für ein elektronenarmes Dien; diatrope oder paratrope Effekte sind nicht zu beobachten. Durch Spektrensimulation sowie Doppel- und Mehrfachresonanzexperimente werden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Sulfone 105, 122 und 141 bestimmt.



122 105 140 141

Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung des Enins 4 und der Dienine 5, 6 gibt Auskunft über Orbitalenergien und konformative Wechselwirkungen und runden das Bild der Reaktivität hochgespannter Dreifachbindungen ab.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden an den Perkin-Elmer-Spektrometern 221 und 281 B gemessen.
Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden an den PFT-Geräten WM 400 (100.62), WH 90 (22,63), HFX 90 und WP 80 (20,115) der Firma Bruker angefertigt. Als interner Standard diente das Protonensignal der verwendeten, deuterierten Lösungsmittel, bezogen auf TMS.
Die Gaschromatogramme wurden mit 2 m langen, gepackten Säulen (Carbowax, Apiezon M) und mit einer 20 m langen Kapillarsäule (SE 52) an dem Gerät F 2150 der Firma Carlo Erba Strumentazione aufgenommen. Die Peakintegration erfolgte mit dem Gerät 3385 A der Firma Hewlett-Packard.
Die GC-MS-Analysen wurden am Gerät MAT 112 S der Firma Varian durchgeführt. Die Massenspektren wurden am Gerät MAT 711A (70 eV Ionisierungsenergie) gemessen.
Die präparative, gaschromatische Trennung erfolgte mit dem Gerät APG 402 der Firma Dr. Hupe Apparatebau an einer 4 m langen Säule (SE 30, Durchmesser 18 mm).
Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Die für die Blitzvakuumthermolysen, Photokinetik und Photoelektronenspektroskopie verwendeten Geräte werden in den entsprechenden experimentellen Teilen beschrieben.

7.2. Synthesen der untersuchten Cycloalkine

Die Cycloalkine werden entsprechend der Literatur dargestellt: 1[8], 4[12], 5[30,40], 6[31,41].

7.3. Blitzvakuumthermolysen (FVT)

7.3.1. Allgemeines

Die FVT werden an zwei verschiedenen Anlagen durchgeführt:

Anlage A

Heizofen: ROS 3/20 der Firma Heraeus
beheizte Länge: 350 mm
Quarzrohr: Länge: 660 mm, Durchmesser: 29 mm

Anlage B

Heizofen: ROK/F 4/30 der Firma Heraeus
beheizte Länge: 300 mm
Quarzrohr: Länge: 510 mm, Durchmesser: 37 mm

Der Stofftransport durch die Heizzone erfolgt durch Molekulardestillation. Das maximal erreichte Vakuum liegt bei 2×10^{-3} Torr. Der Druck wird jedoch durch Abkühlen der leichtflüchtigen Substanzen (- 40 bis - 50°C) auf etwa 10^{-1} Torr einreguliert. Das Druckmeßgerät befindet sich direkt vor der Heizzone. Die Ofentemperatur wird mit einem Thermoelement (PtRh-Pt) überwacht und am Temperaturanzeigegerät Kelvitron TAK der Firma Heraeus abgelesen. Alle angegebenen Thermolysetemperaturen entsprechen den an der Quarzrohrinnenseite mit einem Thermometer gemessenen Werten. Die Temperatureinstellung geschieht mit dem Stromreglertyp RTJ/AAG der Firma Heraeus. Falls nicht anders angegeben, werden die FVT mit Füllungen aus Quarzsplittern betrieben. Direkt hinter der Heizzone wird das Thermolysat in einer Kühlfalle bei - 196°C eingefroren. Am Ende der FVT läßt man unter N_2-Schutzgas auftauen. Bevor sich das Thermolysat auf 0°C erwärmt hat, wird es in gekühltem $CDCl_3$ aufgenommen und anschließend sofort ^{1}H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Die Thermolysate der Cycloalkine 1, 4 und 5 werden zusätzlich mit Hilfe der GC-MS analysiert.

Die Identifizierung der Isomerisierungsprodukte erfolgt anhand der ^{1}H-NMR-Spektren und, mit Ausnahme der Verbindungen 54 - 57, jeweils durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material.
Die Angaben über die einzelnen FVT beziehen sich auf die prozentuale Zusammensetzung der Thermolysate, soweit die Isomerisierungsprodukte identifiziert bzw. mengenmäßig erfaßt werden können. Nicht identifizierte Verbindungen bzw. nicht zugeordnete ^{1}H-NMR-Signale werden bei den jeweiligen Thermolysen angegeben.

7.3.2. 1,5-Cyclooctadien-3-in 6

Thermolyseprodukte: Styrol 41 (R_t = 13,25 min), Cyclooctatetraen 42 (12,96), Toluol 48 (6,83), Benzol 47 (3,47), C_8H_8 (15,09, nicht identifiziert); GC: SE 52 (20 m), 40°C

FVT I (500°C, 10^{-1} Torr, Anlage B): 6 (50 %), 41 (35), 42 (15)
Neben 74, das sich durch nachträgliche Dimerisation bildet, entsteht noch eine nicht identifizierte Verbindung. In dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Thermolysats sind u.a. folgende Signale dieser Verbindung zu erkennen:
δ = 6.6 - 5.6, 4.49 ("d", J = 5,3 Hz), 2.29 ("t") ppm.

FVT II (500°C, 10^{-1} Torr, Anlage A): 6 (30 %), 41 (30), 42 (29), 48 (6), 47 (5)

FVT III (610°C, 5 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 41 (59 %), 42 (18), 47 (12), 48 (7), C_8H_8 (4) (Abb. 7.1)

FVT IV (650°C, 4 x 10^{-2} Torr, Anlage A, ohne Quarzfüllung): 41 (80 %), 42 (8), C_8H_8 (8), 47 (3), 48 (1)
In den FVT III und IV wird ein instabiler C_8H_8-Kohlenwasserstoff gebildet, dem u.a. folgende ^{1}H-NMR-Signale zugeordnet werden können: δ = 6.2 - 5.8, 3.42 ("q""), 3.2 - 3.0, 2.8 - 2.3, 2.09 (m), 1.67 (dd) ppm

FVT V (900°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 41 (80 %), 47 (20)
Im aliphatischen Bereich noch ^{1}H-NMR-Signale von Polymeren
^{1}H-NMR-spektroskopische Identifizierung: 41[124], 42[119]

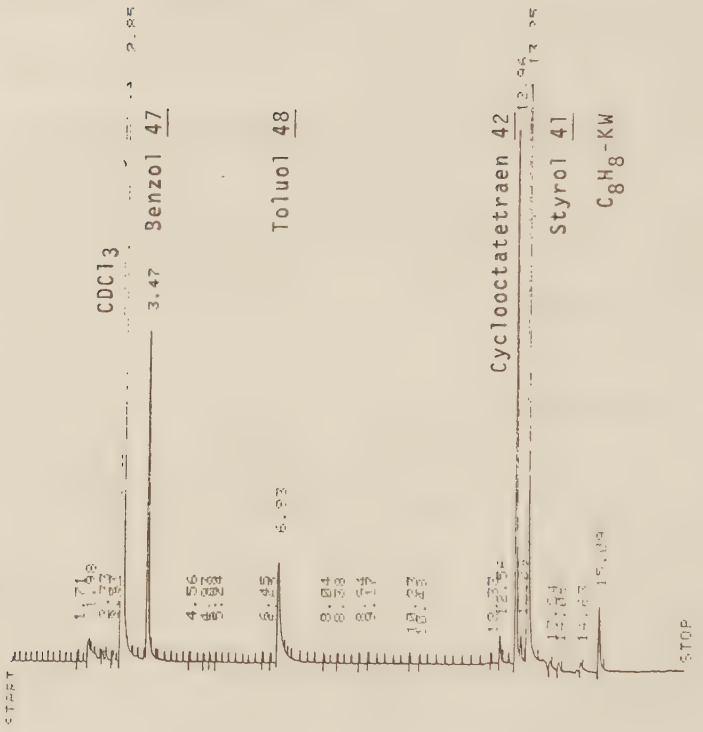


Abb. 7.1: GC des Thermolysats der FVT III von 6
(Säule: 20m SE 52, Temp.: 40°C)

7.3.3. 1,3-Cyclooctadien-6-in 5

Thermolyseprodukt: Styrol 41
FVT I (260°C, 5 x 10^{-1} Torr, Anlage B, ohne Quarzfüllung):
5 (100 %)
FVT II (490°C, 10^{-2} Torr, Anlage B, ohne Quarzfüllung):
5 (73), 41 (27)
FVT III (630°C, 10^{-2} Torr, Anlage B, ohne Quarzfüllung):
5 (12), 41 (88)
Es entstehen keine weiteren C_8H_8-Isomere oder Polymere.

7.3.4. Cycloocten-3-in 4

Thermolyseprodukte: 1,3,5-Cyclooctatrien 53 (R_t = 5,07 min), 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien 56 (4,56), 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien 57 (4,56), C_8H_{10}-KW (4,24), Tricyclo $3.2.1.0^{2,7}$ oct-3-en 54 (4,04), 5-Vinylcyclohexa-1,3-dien 55 (3,13), Benzol 47 (2,08), (4 (6,13)); GC: SE 52 (20 m), 60°C

FVT I (300°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 4 (100 %)

FVT II (440°C, 3 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 4 (55), 53 (19), C_8H_{10}-KW (8), 56 (5), 54 (5), 55 (4), 57 (2), 48 (1), 47 (1)

FVT III (530°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 56 (66), 57 (29), 47 (5)

FVT IV (600°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 56 (57), 57 (18), 47 (21), 55 (4)

Das Thermolysat der FVT II wird nochmals der Blitzvakuumthermolyse unterworfen. FVT II 2. (400°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 4 (34), 53 (26), 56 (12), C_8H_{10}-KW (10), 54 (7), 57 (5), 55 (5), 47 (1) (Abb. 7.2).

Neben den angegebenen Isomeren entstehen nur geringe Mengen an anderen C_8H_{10}-Kohlenwasserstoffen.

Zur Kontrolle werden auch Thermolysen mit 1,3,5-Cyclooctatrien 53 durchgeführt[56]:

FVT I (400°C, 10^{-1} Torr, Anlage A): 53 (100 %)

FVT II (470°C, 2 x 10^{-1} Torr, Anlage A): 53 (62), 54 (12), 55 (9), 56 (9), 57 (3), 47 (3), C_8H_{10}-KW (2)

FVT III (450°C, 10^{-1} Torr, Anlage A): 53 (43), 56 (31), 55 (12), 57 (8), 54 (6)

FVT IV (570°C, 10^{-1} Torr, Anlage A): 56 (61), 57 (20), 47 (14), 55 (5)

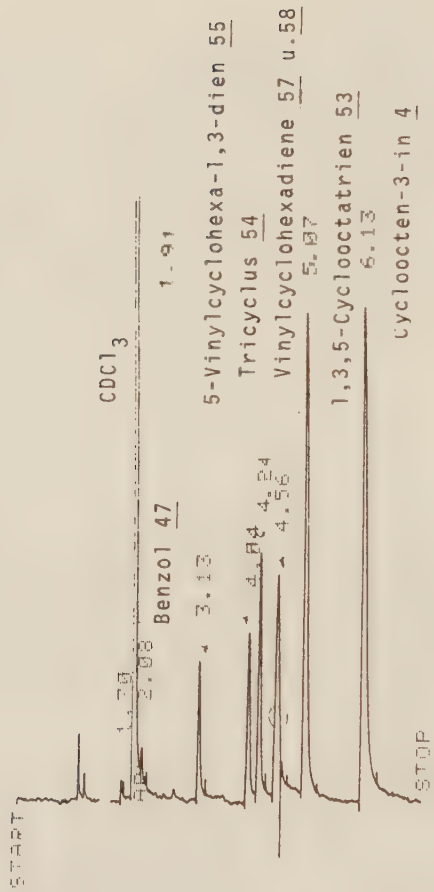


Abb. 7.2: GC des Thermolysats der FVT II 2. von 4
(Säule: 20m SE 52, Temp.: 60°C)

Die Trennung der Isomerisierungsprodukte geschieht mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie, die Identifizierung mittels Gaschromatographie, gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie und der NMR-Spektrometrie.
NMR-spektroskopische Charakterisierung der gebildeten C_8H_{10}-Isomere:

1-Vinyl-cyclohexa-1,3-dien 56

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz)[56b]: δ = 6.41 (q, 7-H), 5.99-5.93 (m, 2-H), 5.89-5.83 (m, 2H, 3,4-H), 5.21 (d, 8-H_a, $J_{7,8a}$ = 17,4 Hz), 5.03 (d, 8-H_b, $J_{7,8b}$ = 10.7 Hz), 2.38-2.30 (m, 2H, 6-H), 2.30-2.20 (m, 2H, 5-H) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.25 MHz): δ = 138.6 (C-7), 135.6 (C-1), 127.4, 124.9, 124.8 (C-2,3,4), 111.7 (C-8), 22.8 (C-6), 21.3 (C-5) ppm

2-Vinylcyclohexa-1,3-dien 57

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz)[60]: δ = 6.29 (q, 7-H), 6.25 (m (dd), 3-H), 5.99-5.93 (m, 1-H), 5.77 (m (dt), 4-H), 5.22 (d, 8-H_a, $J_{7,8a}$ = 17.5 Hz), 4.94 (d, 8-H_b, $J_{7,8b}$ = 10.8 Hz), 2.30-2.20 (m, 2H, 6-H), 2.20-2.11 (m, 2H, 5-H) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.25 MHz): δ = 136.9 (C-7), 133.6 (C-2), 127.7, 126.8, 121.9 (C-1,3,4), 110.4 (C-8), 22.7, 22.4 (C-5,6) ppm

5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dien 55

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz)[56a,59]: δ = 5.80-5.66 (m, 3H, 2,3,7-H), 5.60 (m, 4-H), 5.51 (m, 1-H), 4.89 (m (dt), 8-H_a, $J_{7,8a}$ = 17.2 Hz), 4.82 (m (dt), 8-H_b, $J_{7,8b}$ = 10.2 Hz), 2.78 (m, 5-H), 2.15 (m, 6-H), 1.96 (m, 6-H) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.25 MHz): δ = 140.6 (C-7), 129.1, 125.5, 124.1 (2C) (C-1,2,3,4), 113.6 (C-8), 37.3 (C-5), 28.7 (C-6) ppm

Tricyclo [3.2.1.$0^{2,7}$] oct-3-en 54

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz)[58]: δ = 5.95-5.93 (m, 2H, 3,4-H), 2.56 (m, 5-H), 1.66 (m, 2-H, $J_{2,3}$ = 4.7, $J_{2,4}$ = 2.4 Hz), 1.60 (q, 2H, 6,8-H_x, $J_{5,6x} = J_{5,8x}$ = 4.2, $J_{6n,6x} = J_{8n,8x}$ = 11.3 Hz), 1.46 (d, 2H, 1,7-H, $J_{1,2} = J_{2,7}$ = 7.1 Hz), 0.79 (d, 2H, 6,8-H_n) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.25 MHz): δ = 129.1, 121.9 (C-3,4), 32.1 (C-5), 27.8 (2C, C-6,8), 15.7 (C-2), 13.8 (2C, C-1,7) ppm

7.3.5. Cyclooctin 1

Thermolyseprodukte[63]: 1,3-Cyclooctadien 61 (R_t = 7,68 min) C_8H_{10}-KW (6,61), Bicyclo [3.3.0] oct-2-en 62 (6,13), Toluol 48 (3,99), Benzol 47 (2,03); GC: SE 52 (20 m), 60°C

FVT I (480°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage B): 1 (100 %)

FVT II (650°C, 2 x 10^{-2} Torr, Anlage B, ohne Quarzfüllung): 1 (60), 61 (10), C_8H_{10}-KW (10), 48 (9), 62 (8), 47 (3)

FVT III (650°C, 7 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 61 (35), 62 (25), 1 (20), 48 (10), 47 (6), C_8H_{10}-KW (4)
Im GC-MS sind noch 20 weitere C_8H_{12}-Kohlenwasserstoffe zu erkennen, jedoch ist die Gesamtmenge gering.

FVT IV (650°C, 10^{-1} Torr, Anlage B): 62 (41), 61 (39), 48 (8), 47 (6), 1 (4), C_8H_{10} (2) (Abb. 7.3)
Im GC noch 4 C_8H_{12}-Isomere mit zusammen etwa 10 % des Thermolysats.

FVT V (800°C, 9 x 10^{-2} Torr, Anlage A): 47 (33), 48 (32), 62 (25), C_8H_{10} -KW (6), 61 (4).
Im ^{1}H-NMR treten neue Signale auf:
u.a.: δ = 6,4 (m), 3,00 (m) ppm.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Thermolysate enthalten nicht zugeordnete Signale bei δ = 5.2-5.0 und 1.25-1.05 ppm.
Bei Kontrollthermolysen an beiden Anlagen bleibt 1,3-Cyclooctadien 61 selbst bei Temperaturen von 630°C völlig unverändert.

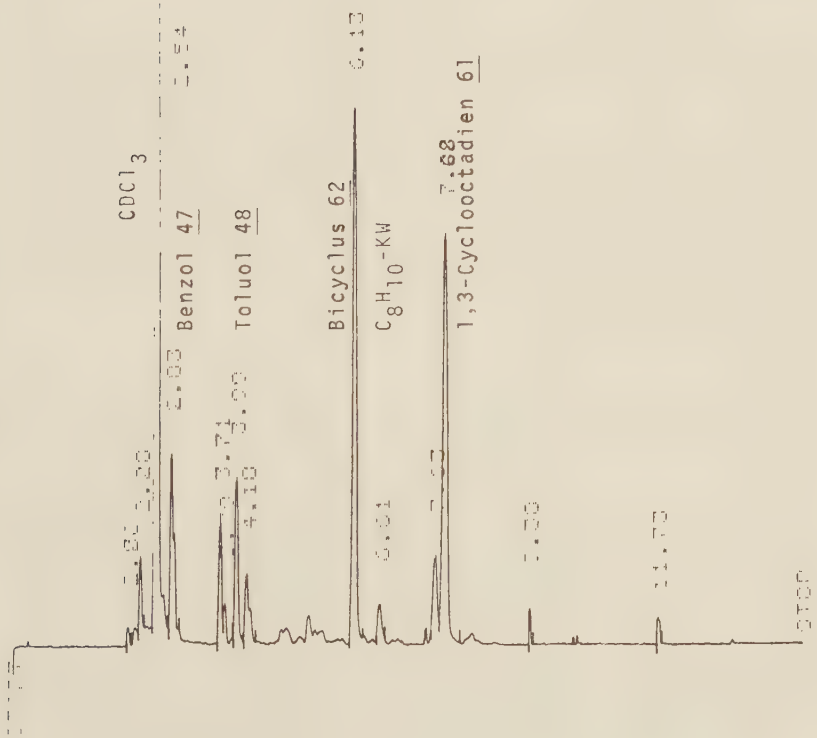


Abb. 7.3: GC des Thermolysats der FVT IV von 1
(Säule: 20m SE 52, Temp.: 60°C)

7.4. Aromatensynthese aus 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol und 2-Pyronen

Die Darstellung der Hexahydrobenzocycloocten-Derivate erfolgt entsprechend der Literaturangabe: 98 - 102[34].

7.5. Diels-Alder-Addition von Cyclooctin an cyclische Diene

7.5.1. Umsetzung mit 1,3-Cyclohexadien

216 mg (2 mmol) 1 werden in 0.8 g (10 mmol) 1,3-Cyclohexadien 107[19] 2-3 d bei Raumtemperatur gerührt[34]. Wenn dünnschichtchromatographisch kein 1 mehr nachweisbar ist, entfernt man das überschüssige 1,3-Cyclohexadien bei 0°C im Wasserstrahlpumpenvakuum und filtriert den Rückstand über eine Kieselgelsäule (60 x 2,5 cm). Mit Petrolether (60 - 90°C) isoliert man als 1. Fraktion Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2(9),11-dien 114.

Ausbeute: 60 mg (16 %)

IR (CCl_4): 3060, 2930, 2850, 1600, 1460, 1445, 680 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 188 (13 %, $M^{+\cdot}$), 160 (72, M-C_2H_4]$^{+\cdot}$), 145 (9, M-C_3H_7]$^+$), 131 (29, M-C_4H_9]$^+$), 117 (39, M-C_5H_{11}]$^+$), 104 (43, M-C_6H_{12}]$^{+\cdot}$), 91 (29), 86 (34), 84 (54), 51 (29), 49 (100).

$C_{14}H_{20}$ (188.3): Ber. C 89.30 H 10.70 Gef. C 89.59 H 10.53
Gef. C 89.59 H 10.53

Zur präparativen Abspaltung von Ethylen werden 37.6 mg (0.2 mmol) 114 in 1 ml 1,2,4-Trimethylbenzol kurz zum Sieden erhitzt. Fraktionierende Destillation liefert 20 mg (63 %) 5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzocycloocten 98[34] mit Sdp. 120°C/8 Torr. Die GC-Kontrolle der Ethyleneliminierung zeigt eine Ausbeute von ca. 90 % an.

7.5.2. Umsetzung mit o-Benzochinon

Zu einer frisch bereiteten Lösung[154] von o-Benzochinon 109 in 40 ml Chloroform (ca. 0.13 m) gibt man bei 0°C 120 mg (1.1 mmol) 1[34]. Innerhalb ca. 12 h läßt man die Temperatur auf 20°C ansteigen, entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (80 x 3 cm) mit Toluol/Ether 5:1.
Als erste Fraktion eluiert man Tricyclo[$8.2.2.0^{2,9}$] tetradeca-2(9), 13-dien-11,12-dion 116[94], das in siedendem Essigester gelöst wird. Man gibt so viel Petrolether (60 - 90°C) hinzu, bis in der Hitze eine leichte Trübung auftritt. Nach dem Abkühlen isoliert man 150 mg (63 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 138°C.

IR (KBr): 3080, 2920, 2850, 1728 (CO), 1643 (C=C), 1462, 1447, 1240, 781, 702 cm^{-1}.

MS (70 eV): m/e = 216 (11 %, $M^{+\cdot}$), 160 (89, M - 2 CO $]^{+\cdot}$), 145 (18), 131 (51), 117 (78), 104 (100), 91 (56).

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3): Ber. C 77.74 H 7.46 O 14.80
Gef. C 77.48 H 7.55 O 14.97

Zur thermischen Decarbonylierung wird 116 im zugeschmolzenen Kolben ca. 1 h auf 240 - 250°C erhitzt. Danach stellt man ^{1}H-NMR-spektroskopisch oder durch Gaschromatographie fest, daß sich rund 15 % in 98 umgewandelt haben. Man verwendet bei der Gaschromatographie eine Apiezonsäule. Ungleich effizienter ist die Photolyse mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe mit Vycor-Filter ($\lambda \geq 230$ nm): 60 mg 116 in 150 ml Benzol ergeben nach 40 min Belichtung 39.5 mg (89 %) 98.

7.5.3. Umsetzung mit Cyclopentadien

Synthese nach Literaturangabe: 115[91].

7.5.4. Umsetzung mit 2-Pyron

216 mg (2 mmol) 1 werden in 960 mg (10 mmol) 2-Pyron 77[155] bei Raumtemperatur gerührt[34]. Nach rund drei Tagen ist kein 1 mehr nachweisbar, man gießt den Reaktionsansatz in 10 ml Wasser, extrahiert gründlich mit Petrolether (60 - 90°C), entfernt das Solvens im Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand.

Ausbeute an 98: 281 mg (88 %).

7.5.5. Umsetzung mit 1,1-Thiophendioxid

108 mg (1 mmol) 1 werden bei 0°C zu 50 ml einer ca. 0.1 m benzolischen Lösung von 1,1-Thiophendioxid 105[156] gegeben[34]. Man rührt ca. 12 h und läßt dabei den Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgelsäule 60 x 2 cm, Petrolether (60 - 90°C)/Benzol 6:1) liefert 109 mg (68 %) 98.

7.5.6. Umsetzung mit Tetracyclon

Durchführung nach Literaturangabe: 117[3b,4a].

7.5.7. Umsetzung mit 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin

2.34 g (10.0 mmol) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin 106[157] werden in 100 ml Toluol gelöst und langsam unter Rühren mit 216 mg (2.0 mmol) 1 versetzt[91]. Unter Stickstoffentwicklung findet bei Raumtemperatur eine spontane Reaktion statt. Zur Aufarbeitung chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (100 x 3,5 cm). Das überschüssige Ausgangsprodukt 106 wird mit Toluol eluiert. Danach erhält man mit Toluol/Ethanol (5:2) das rohe Produkt 118, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

Ausbeute : 530 mg (84 %) 5,6,7,8,9,10-Hexahydro-1,4-diphenyl-cycloocta[1,2-d]pyridazin 118, Schmp. 158°C.

IR (KBr): 2920, 2850, 1480, 1446, 1381, 1011, 761, 698 cm^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.48 ("s", 10 aromat. H), 2.79 ("t", 4H, α-CH_2), 1.3-1.7 (m, 8H, übrige CH_2-Gruppen) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 160.9 (C-1), 138.8,138.1 (C-4a,C_q aromat.), 128.9,128.0 (C_o,C_m), 128.2 (C_p), 30.2,27.0,25.8 (C-5,6,7) ppm

MS (70 eV): m/e = 414 (84 %, $M^{+\cdot}$), 313 (100, M - $H^{\bullet}$), 299 (6, M - $CH_3^{\bullet}$), 285 (20, M - $C_2H_5^{\bullet}$), 271 (12, M - $C_3H_7^{\bullet}$).

$C_{22}H_{22}N_2$(314.4): Ber. C 84,04 H 7.05 N 8.91
Gef. C 84.28 H 7.22 N 8.94

7.6. Kinetische Untersuchungen zur Aromatisierungstendenz überbrückter 1,4-Cyclohexadiene

7.6.1. Allgemeines

Thermische Kinetik:

Die Verfolgung der Cycloadditionen bei tiefen Temperaturen und die Messung der Zerfallsgeschwindigkeit von 114 erfolgt an den Geräten WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker.

Photokinetik:

-Spektrometer: UV/VIS-Spektrometer DMR 10 (Fa. C. Zeiss, Oberkochen) und Mikroprozessor TM 9900 (Fa. Texas Instruments, Freising)[106], zur Steuerung, Datenerfassung und Speicherung. Kopplung zu TEK 4051.

-Auswertung: Tischrechner Tektronix 4051 mit Bandkasetteneinheit 4924 Plotter 4662.

-Bestrahlung: Lichtquelle St 75 (Quarzlampenges. Hanau), Interferenzfilter UV-PIL 404 u. 436 (Fa. Schott, Mainz), Photoverschluß Compur Electronic M3. Bestrahlung µP-gesteuert in obiger kombinierten Meß- und Bestrahlungsanlage.

-Aktinometrie: Bestimmung der Bestrahlungsstärke durch chem. Aktinometrie nach Parker[158] und über Azobenzol[159].

7.6.2. 11-Oxo-tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-2(9), 13-dien-12-on

Um zu untersuchen, ob die Zwischenstufe 110 faßbar ist, wird die Cycloadditionsreaktion von Cyclooctin an 2-Pyron 77 ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt ($CDCl_3$, 1:77 = 1:1)[91]. Bei - 60°C ist der Umsatz unmerklich langsam. Bei Raumtemperatur taucht kein Signal auf, das auf eine Anreicherung von 110 schließen läßt.

7.6.3. 11-Thia-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-2(9), 12-dien-11,11-dioxid

Analoge ^{1}H-NMR-Untersuchungen werden für die Umsetzung von Cyclooctin mit "in situ" erzeugtem 1,1-Thiophendioxid 105 durchgeführt[91]. Bei etwa 0°C verläuft die Cycloaddition in C_6D_6 äußerst träge; bei RT erkennt man die konkurrierenden Prozesse zur Bildung von 98 und 141. Die SO_2-überbrückten Zwischenstufen 111 und 140 reichern sich nicht an sondern spalten spontan SO_2 ab. Die Verfolgung der Diels-Alder-Addition in $CDCl_3$ bei tieferen Temperaturen führt zum selben Ergebnis.

7.6.4. Thermische Kinetik von Tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-2(9),11-dien

Die Reaktionskinetik wird bei fünf verschiedenen Temperaturen (120, 125, 130, 135, 140°C) in [D_2]-Tetrachlorethan NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Auswertung erfolgt anhand der Integrationsverhältnisse der Protonen von Ausgangs- und Endverbindung 114 bzw. 98, die jeweils nach einer bestimmten Erhitzungsdauer des NMR-Röhrchens in einem Thermostaten aufgenommen werden. Beim Erhitzen von 114 in C_2D_2Cl entsteht ausschließlich 98 unter Ethylenabspaltung. Nachfolgend wird die prozentuale Abnahme von 114 in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer angegeben.

120°C: 0 min (100 %), 15 (90.5), 30 (83.1), 45 (75.5), 60 (69.8), 90 (58.9), 105 (54.1), 120 (49.6)
125°C: 0 min (100 %), 15 (85.4), 30 (74.6), 45 (64.0), 60 (55.2), 75 (48.4), 105 (33.8), 120 (30.8)
130°C: 0 min (100 %), 5 (93.3), 10 (85.8), 15 (77.9), 20 (74.8), 30 (63.9), 40 (53.5), 50 (45.9), 60 (36.9), 75 (28.4), 90 (22.2), 120 (13.6)
135°C: 0 min (100 %), 15 (67.8), 30 (45.8), 45 (31.6), 75 (15.9), 90 (8.7), 120 (4.1)
140°C: 0 min (100 %), 15 (52.1), 30 (27.5), 45 (11.5), 60 (7.0), 90 (1.5)

Die Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; dementsprechend errechnen sich folgende Geschwindigkeitskonstanten k_T und Halbwertszeichen $\tau_{1/2}$

T [°C]	k_T [$10^{-6}s^{-1}$]	$\tau_{1/2}$ [min]
120	97.5 ± 5.8	118 ± 7
125	166.1 ± 10.0	70 ± 4
130	278.1 ± 16.7	42 ± 3
135	440.0 ± 26.4	26 ± 2
140	770.6 ± 46.2	15 ± 1

Aus der Arrhenius-Beziehung erhält man die Aktivierungsenergie E_a = 134.4 kJ/mol und den A-Faktor 7.09×10^{13}. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung können die übrigen Aktivierungsparameter berechnet werden:

T [°C]	$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\Delta H^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\Delta s^{\ddagger}$ [J/mol grad]
120	127.4 ± 7.6	131.1 ± 7.9	9.50 ± 0.6
125	127.3	131.1	9.44
130	127.2	131.0	9.38
135	127.2	131.0	9.17
140	126.9	130.9	9.72

Mit Bromoform bzw. $CDBr_3$ als Lösungsmittel sind die kinetischen Messungen viel komplizierter. Ursache ist eine teilweise Isomerisierung von 114 zu 125 durch prototrope Umlagerung. Frisch gereinigtes $CDBr_3$ zeigt diesen Effekt bei Raumtemperatur nicht; erst beim Erhitzen setzt die Umlagerung in Konkurrenz zur Ethylenabspaltung zu 98 ein.
In siedendem Toluol (110°C) und Tetrachlorethan (bis 140°C) findet diese Doppelbindungsverschiebung nicht statt. Daß es sich bei dem Isomerisierungsprodukt tatsächlich um 125 handelt, wird durch GC-MS-Aufnahme und die NMR-Spektren bewiesen. Auf eine Reindarstellung von 125 durch präperative Gaschromatographie wird verzichtet.

Tricyclo[8.2.2.$0^{2,9}$]tetradeca-2,11-dien 125:
GC-MS: m/e = 188 (12 %, $M^{+\cdot}$), 160 (34, M - $C_2H_4]^{+\cdot}$), 145 (6, M - $C_3H_7]^{+}$), 131 (15, M - $C_4H_9]^{+}$), 117 (57, M - $C_5H_{11}]^{+}$), 104 (100, M - $C_6H_{12}]^{+\cdot}$), 91 (51),
^{1}H-NMR ($CDBr_3$, 400 MHz):
δ = 6.22 ("t"), 6.13 ("t") (2H, 11,12-H), 5.21 ("t", 3-H), 2.92 (br.s, 1-H), 2.47 (br.s, 10-H), 2.39 ("d", 9-H), 2.15 (m, 1H), 1.92 (m, 1H), 1.8-0.9 (12H)ppm

^{13}C-NMR ($CDBr_3$, 100 MHz):

δ = 145.9 (C-2), 132.9, 132.1 (2C, C-11,12), 118.5 (C-3), 45.5, 42.6, 39.8, 37.9, 29.8, 27.6, 25.7 (2C), 25.1, 24.2 ppm

7.6.5. Photokinetik von Tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-2(9), 13-dien-11,12-dion

Monochromatische Einstrahlung in das Dion 116 führt bei 436 nm (ε' = 85) zu einer Quantenausbeute ϕ_1 = 0425 ± 0,01, bei 404 nm (ε' = 215) zu ϕ_1 = 0,415 ± 0,003[91]. Die photochemische Bisdecarbonylierung erfolgt in einem einzigen, linear unabhängigen Schritt. Eine scheinbare integrale Quantenausbeute[105] von rund 42 % wäre auch mit einem zweiquantigen Photoprozeß grundsätzlich zu vereinbaren. Die Reaktionsspektren (Abb. 4.8, siehe Kap. 4.) lassen aber daran zweifeln, man erkennt darin mit Sicherheit einen isosbestischen Punkt bei 220 nm. Den exakten Beweis für das Vorliegen einer einzigen linear unabhängigen Reaktion liefern die E-Diagramme[106], die für die Einstrahlungen bei 436 und 404 nm jeweils lineare Extinktionsänderungen aufzeigen (Abb. 4.9). Ein Zwei-Quanten-Prozeß kann damit ausgeschlossen werden. Dies schließt jedoch grundsätzlich einen Zwei-Stufen-Prozeß nicht aus, wenn ein photochem. gebildetes Intermediat spontan thermisch zerfällt.

7.7. NMR-spektroskopische Untersuchungen von 1,1-Thiophendioxid und verwandten Verbindungen

7.7.1. 3-Brom-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid 122

1.5 g (5.4 mmol) 3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid 121 werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 0.6 g (5.94 mmol) Triethylamin 12 h bei RT gerührt. Das voluminös ausgefallene Triethylammoniumbromid wird abfiltriert und die eingeengte Lösung an einer Kieselgelsäule (80 x 2,5 cm) mit Toluol/

Ether (2:1) chromatographiert. Dabei isoliert man 0.6 g (57 %) 122[111,116].

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 90 MHz):

δ = 6.80 (dd, 4-H, $J_{4,5}$ = 6.61, $J_{3,4}$ = 2.67 Hz), 6.71 (dd, 5-H, $J_{3,5}$ = -0,87Hz), 5.11 (m, 3-H), 3.81 (dd, 2'-H, $J_{2,2'}$ = -14.61, $J_{2',3}$ = 7.42 Hz), 3.52 (dd, 2-H, $J_{2,3}$ = 3.65 Hz) ppm

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400 MHz):

δ = 5.64 (dd, 5-H, $J_{4,5}$ = 6.60, $J_{3,5}$ = -1.24 Hz), 5.44 (dd, 4-H, $J_{3,4}$ = 3.30 Hz), 3.69 (m, 3-H), 2.76 (dd, 2-H, $J_{2,3}$ = 3.10, $J_{2,2'}$ = -14.67 Hz), 2.65 (dd, 2'-H, $J_{2',3}$ = 7.70 Hz) ppm

Spektrensimulation (Abb. 4.11) mit LAOCOON III-Programm[117] für das 400 MHz-Spektrum (δ in ppm, J in Hz):

δ(2'-H) = 2.65	$^2J_{2,2'}$ = -14.67	$^3J_{3,4}$ = 3.30
δ(2-H) = 2.76	$^3J_{2,3}$ = 3.10	$^4J_{3,5}$ = -1.24
δ(3-H) = 3.69	$^3J_{2',3}$ = 7.70	$^3J_{4,5}$ = 6.60
δ(4-H) = 5.44	$^4J_{2,4}$ = 0.0	
δ(5-H) = 5.64	$^5J_{2,5}$ = 0.0	

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100 MHz):

δ = 137.7 (C-5), 133.3 (C-4), 56.3 (C-2), 37.7 (C-3) ppm

MS: m/e = 198/196 (4 %, $M^{+\cdot}$), 134/132 (10, M-SO_2^{1+}), 117 (80, M-$Br^{1+\cdot}$), 99 (8), 89 (22), 54 (100)

^{1}H-NMR von 121 ($CDCl_3$, 90 MHz):

δ = 4.76 (sym.m., 2H, 3-H), 4.02 ("q", 2H, 2-H, $J_{2,2'}$ = -14.5, $J_{2,3}$ = 5.4 Hz), 3.57 (m, 2H, 2'-H) ppm

7.7.2. 1,1-Thiophendioxid 105

^{1}H-NMR-Messungen

Zur Messung des 1,1-Thiophendioxids 105 stellt man eine ca. 0,1 m Lösung von 122 in $CDCl_3$ bzw. C_6D_6 her, die bei RT etwa 5 min mit 2 Äquivalenten Triethylamin behandelt wird (50 mg (0.25 mmol) 122 und 51 mg (0.50 mmol) Triethylamin in 2 ml Lösungsmittel). Bei Verwendung von C_6D_6 muß mehrmals vom ständig ausfallenden Triethylammoniumbromid abfiltriert werden. Der Meßzeitpunkt der Lösung wird so optimiert, daß möglichst viel Ausgangsprodukt 122 verschwunden ist und noch wenig Dimeres 141 entsteht.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 90 MHz):
δ = 6.64 (m, 2H, 2,5-H, AA'-Teil),
6.38 (m, 2H, 3,4-H, BB'-Teil) ppm
^{1}H-NMR (C_6D_6, 90 MHz)
δ = 5.67 (m, 2H, 2,5-H,AA'-Teil),
5.39 (m, 2H, 3,4-H, BB'-Teil) ppm

Durch Simulation des AA'BB'-Spinsystems mit dem Computerprogramm LAOCOON III (Abb. 4.10) werden die Kopplungskonstanten für das 90 MHz-Spektrum in C_6D_6 bestimmt
(δ in ppm, J in Hz): $J_{2,3} = J_{4,5} = 6.7$
δ(2,5-H) = 5.67 $J_{2,4} = J_{3,5} = 1.1$
δ(3,4-H) = 5.39 $J_{2,5} = 2.5$, $J_{3,4} = 4.0$

^{13}C-NMR-Messungen

Zur Aufnahme des ^{13}C-NMR-Spektrums von 105 wählt man eine höhere konzentrierte Lösung (0,3-0,4 m) von 122, die bei RT etwa 10 min mit 1,5-Äquivalenten Triethylamin behandelt wird (220 mg (1,12 mmol) 122 und 160 mg (1.58 mmol) Triethylamin in 3 ml $CDCl_3$ bzw. C_6D_6). Die Messung der $CDCl_3$-Lösung wird bei - 35°C durchgeführt, die der C_6D_6-Lösung bei etwa 0°C (Meßzeit ca. 30 min).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 MHz):

δ = 129.18 (2C), 129.06 (2C) ppm

^{13}C-NMR (C_6D_6), 100 MHz):

δ = 131.0 (4C) ppm

7.7.3. 3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid 141

Läßt man die zur ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-Messung hergestellten Lösungen von 105 bei RT stehen, dann erfolgt bald die vollständige "Dimerisierung" zu 141. In sehr konzentrierten Lösungen dimerisiert 105 quantitativ innerhalb weniger Stunden; in verdünnten Lösungen (0.1m) ist es noch nach einem Tag nachweisbar. Das entstehende Sulfon 141 ist ebenfalls nicht sonderlich stabil. Nach einer Woche bei RT kann man säulenchromatographisch nur noch 25 % 141[111] (bezogen auf 122) isolieren.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):

δ = 6.92 (dd, 2-H), 6.73 (dd, 3-H),
6.19 (dd, 6-H), 5.98 (m, 5-H),
5.83 (dd, 7-H), 5.62 (dd, 4-H),
4.07 (m, 7a-H), 4.04 (m, 3a-H) ppm

Durch Einstrahlungen in alle acht Protonen (Doppel- und Mehrfachresonanzexperimente (Abb. 4.12) werden die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt (IJI in Hz):

$^3J_{2,3}$	= 6.8	$^3J_{4,5}$	= 9.7
$^4J_{2,3a}$	= 2.3	$^3J_{5,6}$	= 5.7
$^3J_{3,3a}$	= 3.5	$^3J_{6,7}$	= 9.7
$^3J_{3a,4}$	= 3.6	$^4J_{6,7a}$	= 1.4
$^4J_{3a,5}$	= 2.3	$^3J_{7,7a}$	= 4.0
$^3J_{3a,7a}$	= 11.5		

^{1}H-NMR (C_6H_6, 400 MHz):

δ = 6.16 (dd, 2-H), 5.44 (dd, 3-H), 5.7-5.4 (m, 3H, 5,6,7-H), 4.81 (dd, 4-H), 3.49 (ddd, 7a-H), 2.92 (m, 3a-H) ppm

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz):

δ = 139.7 (C-2), 132.4 (C-3), 126.8/122.6, 122.1, 115.8 (4C, C-4,5,6,7), 58.2 (C-7a), 39.2 (C-3a) ppm

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100 MHz):

δ = 138.1 (C-2), 132.6 (C-3), 125.7, 122.1 (2C), 116.8 (4C, C-4,5,6,7), 58.2 (C-7a), 38.8 (C-3a) ppm

7.8. NMR-spektroskopische Untersuchung der Koaleszenztemperatur von Cyclooctin

Zur Ermittlung der Koaleszenztemperatur wurden am 400 MHz-Hochfeldgerät ^{1}H-NMR-Tieftemperaturmessungen von Cyclooctin in $CDCl_3$ aufgenommen. Bis - 90°C verändert sich das Spektrum nur unwesentlich. Die geringfügigen Veränderungen sind eindeutig eine Folge der Viskositätserhöhung des Lösungsmittels. Eine Veränderung des Aufspaltungsmusters, die mit dem Übergang vom schnellen zum langsamen Austausch vereinbar wäre, wird nicht beobachtet. Bei - 90°C wird die Messung abgebrochen. Da die Koaleszenz am 400 MHz-Gerät selbst bei dieser Temperatur noch nicht erreicht ist, ergibt sich eine freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion $\Delta G^{\ddagger}_{Tc}$ von weniger als 40 kJ/mol.

7.9. Photoelektronenspektren der Cycloalkine 4 - 6

Die He (I)-Photoelektronenspektren der Verbindungen 4 - 6 werden bei RT mit einem PS 18 Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Beaconsfield, England) gemessen. Die Eichung erfolgte mit Ar und Xe. Die Auflösung betrug 20 m eV bei Ar.

Die Zuordnung der PE-Banden erfolgt anhand von MNDO- und MINDO/3-Berechnungen[135]. Die PE-Spektren sind in Abb. 5.3 abgebildet, die MINDO/3-berechneten Molekülorbitale in Tab. 5.2.

Cycloocten-3-in 4

Messung: $I_{V,J}$ = 8.55, 9.48, 10.88 eV
MINDO/3: ε_J = -9.31, -10.37, -11.67
MNDO: ε_J = -8.76, - 9.38, -11.24

1,3-Cyclooctadien-6-in 5

Messung: $I_{V,J}$ = 8.75, 9.53, 9.60, 10.80 eV
MINDO/3: ε_J = -8.83, -9.30, -9.69, -11.43
MNDO: ε_J = -9.17, -10.35, -10.47, -11.29

1,5-Cyclooctadien-3-in 6

Messung: $I_{V,J}$ = 8.4, 9.6, 10.37, 11.45 eV
MINDO/3: ε_J = -8.39, -9.28, -9.96, -12.30
MNDO: ε_J = -8.99, -10.08, -10.62, -12.35

8. Literatur

1) A.T. Blomquist, et al, J. Am. Chem. Soc. 73, 5510 (1951)

2) A.T. Blomquist, L. H. Liu., J. Am. Chem. Soc. 75, 2153 (1953)

3) a) G. Wittig, A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961)
b) G. Wittig, R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961)
c) G. Wittig, U. Mayer, Chem. Ber. 96, 329, 342 (1963)

4) a) G. Wittig, H.-L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem 711, 46 (1968)
b) G. Wittig, H.-L. Dorsch, J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 55 (1968)
c) G. Wittig, J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem 711, 65 (1968)
d) G. Wittig, P. Fritze, Liebigs Ann. Chem. 711 82 (1968)

5) F.G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964)

6) a) O.L. Chapman, C.C. Chang, J. Kolc, N.R. Rosenquist, H. Tomioka, J. Am. Chem. Soc. 97, 6586 (1975)
b) M.J.S. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975)

7) a) A. Krebs, Angew. Chem. 77, 966 (1965)
b) A. Krebs, D. Byrd, Liebigs Ann. Chem. 707, 66 (1967)
c) A.S. Lankey, M.A. Ogliaruso, J. Org. Chem. 36, 3339 (1971)

8) H. Meier, I. Menzel, J. Chem. Soc.[D] 1971, 1059

9) P. Caubere, G. Coudert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 3067

10) L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, Synthesis 1978, 290

11) E. Kloster-Jensen, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975)

12) a) H. Petersen, H. Kolshorn, H. Meier, Angew. Chem. 90, 483 (1978)
b) H. Petersen, H. Meier, Chem. Ber. 113, 2383 (1980)
c) H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, Chem. Ber. 113, 2399 (1980)

13) W. Leupin, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 61, 1663 (1978)

14) T. Echter, Dissertation, Tübingen 1982
15) N. Hanold, Dissertation, Tübingen 1982
16) H. Meier, C. Schulz-Popitz, H. Petersen, Angew. Chem. 93, 286 (1981)
17) A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1968, 4511
18) G. Seitz, L. Pohl, R. Pohlke, Angew. Chem. 81, 427 (1969)
19) H. Meier, M. Layer, W. Combrink, S. Schniepp, Chem. Ber. 109, 1650 (1976)
20) H.N.C. Wong, F. Sondheimer, Angew. Chem. 88 126 (1976)
21) A. Krebs, J. Odenthal u. H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1975, 4663
22) H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn, Z. Naturforsch. 31b, 1270 (1976)
23) H.N.C. Wong, P.J. Garrat, F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 5604 (1974)
24) A. Krebs, H. Kimling, Angew. Chem. 83, 540 (1971)
25) a) A. Krebs, H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761
b) J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972)
c) A. Krebs, H. Kimling, Liebigs Ann. Chem. 1974, 2074
26) a) J.W. Linett, Quart. Rev. 1, 73 (1947)
b) J.L. Duncan, Spectrochim. Acta 20, 1197 (1964)
27) N.L. Allinger, A.Y. Meyer, Tetrahedron 1975, 1807
28) J. Haase, A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971)
29) H. Kolshorn, H. Meier, Chem. Ber., im Druck
30) H. Meier, T. Echter, Angew. Chem. 94, 68 (1982)
31) H. Meier, T. Echter, H. Petersen, Angew. Chem. 90, 997 (1978)
32) a) N. Hanold, T. Molz, H. Meier, Angew. Chem. Suppl. 1982, 2050-55
b) N. Hanold, T. Molz, H. Meier, Angew. Chem. 94, 921 (1982)
33) H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn, Angew. Chem. 94, 67 (1982)
34) H. Meier, T. Molz, U. Merkle, T. Echter, M. Lorch, Liebigs Ann. Chem. 1982, 914
35) R.F.C. Brown, "Pyrolytic Methods in Organic Chemistry", Academic Press, New York 1980

36) J.J. Gajewski, "Hydrocarbon Thermal Isomerizations", Academic Press, New York 1981
37) H. Meier, Synthesis 1972, 235
38) H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977)
39) K.G. Viehe, "Chemistry of Acetylenes", M. Dekker, New York 1969
40) T. Echter, H. Meier, Chem. Ber., noch unveröffentlicht
41) E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969)
42) H.J. Hageman, U.E. Wiersum, Chem. Britain 9, 206 (1973)
43) G. Seybold, Angew. Chem 89, 377 (1977)
44) C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977)
45) M. Knudsen, Ann. Phys. 28, 75, 999 (1909)
46) S. Dushman, J.M. Lafferty, "Scientific Foundations of Vacuum Technique", 2. Aufl., Wiley, New York 1962
47) K. Kanakarajan, H. Meier, J. Org. Chem. 48, 881 (1983)
48) K. Müller, Angew. Chem. 92, 1 (1980)
49) J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem 92, 773 (1980)
50) T. Jones, I. Schmeltz, J. Org. Chem. 34, 645 (1969)
51) D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 776 (1979)
52) M. Jones Jr., L.O. Schwab, J. Am. Chem. Soc. 90, 6549 (1968)
53) J. Stapersma, I.D.C. Rood, G.W. Klumpp, Tetrahedron 38, 2201 (1982)
54) L.A. Paquette, R.K. Russel, R.E. Wingard, Tetrahedron Lett. 1973, 1713
55) a) L.T. Scott, M. Jones Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972)
b) L.R. Smith, J. Chem. Educ. 55, 569 (1978)
c) A.T. Balaban, Rev. Roumaine Chim. 11, 1097 (1966)
56) a) W.v.E. Doering, W.R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
b) W.R. Roth, B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965)
c) W.R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 25 (1964)
57) J. Japenga, G.W. Klumpp, M. Schakel, Tetrahedron Lett. 1978, 1869
58) a) C.A. Grob, J. Hostynek, Helv. Chim. Acta 46, 1676 (1963)
58) b) R.R. Sauers, A. Shurpik, J. Org. Chem. 33, 799 (1968)

c) R. Srinivasan et al., J. Am. Chem. Soc. 102, 5297 (1980)
d) Murahashi, J. Am. Chem. Soc. 104, 2466 (1982)
59) D.R. Fahey, J. Org. Chem. 37, 4471 (1972)
60) C.W. Spangler, Tetrahedron 32, 2681 (1976)
61) a) H. Tanida, K. Tori, K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. 89, 3212 (1967)
b) K. Tori, Y. Hati, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, Can. J. Chem. 42, 926 (1964)
c) E. Pretsch, H. Immer, C. Pascal, K. Schaffner, W. Simon, Helv. Chim. Acta 50, 105 (1967)
62) R.P. Stapp, R.F. Kleinschmidt, J. Org. Chem. 30, 3006 (1965)
63) G.J. Baxter, R.F.C. Brown, Aust. J. Chem. 31, 327 (1978)
64) C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979
65) a) J. Wolinsky, K.L. Erickson, Chem. Ind. 1964, 1953
b) K.L. Erickson, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1142 (1965)
66) H. Meier, T. Echter, O. Zimmer, Angew. Chem 93, 901 (1981)
67) A. Viola, J.J. Collins, N. Filipp, Tetrahedron 1981, 3765
68) W.D. Huntsman, H.J. Wristers, J. Am. Chem Soc. 89, 342 (1967)
69) W.D. Huntsman, J.A. De Boer, M.H. Woosley, J. Am. Chem. Soc. 88, 5846 (1966)
70) M. Huche, Tetrahedron Lett. 1976, 2607
71) V. Dalacker, H. Hopf, Tetrahedron Lett. 1974, 15
72) H. Hopf, H. Priebe, R. Walsh, J. Am. Chem Soc. 102, 1210 (1980)
73) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, K.J. Harrington, G.L. Mc Mullen, Aust. J. Chem. 27, 2393 (1974)
74) H. Hopf, Chem. Ber. 104, 1499 (1971)
75) a) J.K. Crandall, R.J. Watkins, Tetrahedron Lett. 1970, 1251
b) L. Skattebøl, S. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 87, 4506 (1965)

76) N. Hanold, H. Meier, Chem. Ber., noch unveröffentlicht
77) S. Hünig, H.R. Müller, W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965)
78) a) E. Vogel, H. Kiefer, W.R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964)
78) b) R. Huisgen, F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964)
79) G. Märkle, R. Fuchs, Tetrahedron Lett. 1972, 4691, 4695
80) a) O. Zimmer, H. Meier, Chem. Ber. 114, 2938 (1981)
81) H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972)
82) M. Lorch, H. Meier, Chem. Ber. 114, 2382 (1981)
83) H. Meier, H. Gugel, Synthesis 1976, 338
84) H. Gugel, H. Meier, Chem. Ber. 113, 1433 (1980)
85) H. Meier, M. Layer, A. Zetzsche, Chem.-Ztg. 98, 460 (1974)
86) J. Lalezari, A. Shaffie, M. Yalpani, J. Org. Chem. 38, 338 (1973)
87) H.P. Bühl, B. Seitz, H. Meier, Tetrahedron 33, 449 (1977)
88) a) J. Laureni, A. Krantz, R.A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. 98, 7872 (1976)
b) U. Timm, U. Plücken, H. Petersen, H. Meier, J. Heterocycl. Chem. 16, 1303 (1979)
89) a) R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 52 (1980)
b) A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak, H. Svanholt, J. Chem. Soc.: Chem. Commun. 1979, 99
90) K. Alder, H.F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. 524, 180 (1936)
91) T. Molz, P. König, H. Meier, R. Goes, G. Gauglitz, Chem. Ber. 117, 833 (1984)
92) E. Pfaff, H. Plieninger, Chem. Ber. 115, 1967 (1982)
93) G. Huybrechts, W. Leemans, B. van Mele, Int. J. Chem. Kinet. 14, 997 (1982)
94) K. Sakanishi, T. Shigeshima, H. Hachiya, Suzuka Kogyo Koto Semmon Gakko Kiyo 8, 269 (1975) (Engl.)
95) W. Verboom, H.J.T. Bos, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 100, 207 (1981)

96) a) J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A.C. Udding, Tetrahedron Lett. 1969, 125
b) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, J. Chem. Soc.:Chem.Commun. 1968, 1319

97) H.-D. Scharf, R. Klar, Tetrahedron Lett. 1971, 517

98) R.C. Haddon, Tetrahedron Lett. 1972, 3897

99) M.B. Rubin, M. Weiner, H.-D. Scharf, J. Am. Chem. Soc. 98, 5699 (1976)

100) M.B. Rubin, J. Am. Chem. Soc. 103, 7791 (1981)

101) M.B. Rubin, M. Weiner, R. Katraro, S. Speiser, J. Photochem. 11, 287 (1979)

102) a) R.N. Warrener, P.A. Harrison, R.A. Russell, Tetrahedron Lett. 1977, 2031
b) M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977)

103) W.G. Dauben, G. Lodder, J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. 54, 73 (1975)

104) J.H. Boyer, K.G. Srinivasan, J. Chem. Soc.: Chem. Commun. 1973, 699

105) H. Mauser, "Formale Kinetik", Vieweg, Düsseldorf 1974

106) a) G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. 26, 205, 597 (1982)
b) G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, Proceedings, 13. Spektrometertag, Herausg.: K.-H. Koch u. H. Massmann, de Gruyter, Berlin 1981

107) R. Walsh, J.M. Wells, Int. J. Chem. Kinet. 7, 319 (1975)

108) H. Meier, T. Molz, H. Kolshorn, Z. Naturforsch., im Druck

109) K. Alder, H.F. Rickert, E. Windemuth, Ber. 71, 2451 (1938)

110) a) H.J. Backer, J.L. Melles, Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap 54 B, 340 (1951)
b) H.J. Backer, T.A.H. Blass, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 314 (1953)

111) W.J. Bailey, E.W. Cummins, J. Am. Chem. Soc. 76, 1932, 1936, 1940 (1954)

112) F. de Jong, A.J. Noorduin, T. Bouwman, M.J. Janssen, Tetrahedron Lett. 1974, 1209

113) M.H. Palmer, R.H. Findlay, J. Chem. Soc.: Perkin Trans. II 1975, 1223

114) P.W. Lert, C. Trindle, J. Am. Chem. Soc. 93, 6392 (1971)

115) K.-P. Zeller, S. Berger, Z. Naturforsch. 36 b, 858 (1981)

116) G.W. Kilmer, M.D. Armstrong, G.D. Brown, V. du Vigneaud, J. Biol. Chem. 145, 495 (1942)

117) S. Castellano, A.A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964)

118) a) B. Dischler, Z. Naturforsch. 20 a, 888 (1965)
b) E.W. Garbisch Jr., J. Chem. Educ. 45, 480 (1968)
c) H. Günther, Angew. Chem 84, 907 (1972)

119) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979

120) E. Molenaar, J. Strating, Tetrahedron Lett. 1965, 2941

121) E. Pretsch, T. Clerc. J. Seibl, W. Simon, "Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976

122) R.J. Abraham, K. Parry, W.A. Thomas, J. Chem. Soc. (B) 1971, 446

123) P.K. Korver, P.J. van d. Haak, H. Steinberg, T.J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 129 (1965)

124) W. Brügel, "Handbook of NMR Spectral Parameters, Heyden, London, Philadelphia, Rheine 1979

125) F.G. Bordwell, R.W. Hemwall, D.A. Schexnayder, J. Org. Chem. 33, 3226 (1968)

126) N.B. Chapman, D.F. Ewing, R.M. Scrowstone, R. Westwood, J. Chem. Soc. (C) 1968, 764

127) W.J.M. van Tilborg, Synthetic Commun. 6, 583 (1976)

128) a) H. Bildsøe, K. Schaumburg, J. Magnetic. Res. 14, 223 (1974)
b) D.F. Ewing, R.M. Scrowstone, Org. Magn. Res. 3, 405 (1971)

129) F. de Jong, M.J. Janssen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 1073 (1973)
130) M.A. Cooper, D.D. Elleman, C.D. Pearce, S.L. Manett, J. Chem. Phys. 53, 2343 (1970)
131) P. Geneste et al., J. Org. Chem. 44, 2887 (1979)
132) F.A.L. Anet, G.E. Schenck, J. Am. Chem. Soc. 93, 556 (1971)
133) J. Dale, "Stereochemie und Konformationsanalyse", Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978
134) M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem Soc. 99, 4899 (1977)
135) H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter, W. Schäfer, Chem. Ber., noch unveröffentlicht
136) a) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. 1983
b) E.W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc. 86, 5561 (1964)
137) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)
138) S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 81, 6524 (1959)
139) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, "Molecular Photoelektron Spectroscopy", J. Wiley + Sons, New York 1969
140) a) M. Klessinger u.P. Rademacher, Angew. Chem. 91, 885 (1979)
b) R. Gleiter, Top. Curr. Chem. 86, 159 (1979)
141) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934)
142) C. Batich, P. Bischof, E. Heilbronner, J. Elektron. Spectroscopy 1, 333 (1973)
143) P. Bischof, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970)
144) a) F. Brogli , E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, Chem. Ber. 106, 961 (1973)
b) R. Gleiter, Angew. Chem. 86, 770 (1974)
145) a) C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner, J.R. Wiseman, Angew. Chem. 85, 302 (1973)
b) F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung, E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta 56, 2171 (1973)
146) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970)
147) R. Hoffmann, E. Heilbronner, R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. 92, 706 (1970)

148) R. Gleiter, W. Schäfer, M. Eckert-Maksić, Chem. Ber. 114, 2309 (1981)

149) G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 57, 1265 (1974)

150) N. Boder, M.J.S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. 92, 3884 (1970)

151) H. Schmidt, A. Schweig, A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471

152) a) M.J.S. Dewar, Chem. Brit. 11, 97 (1975)
b) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H.Lo. J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975)
c) P. Bischof, J.Am. Chem. Soc. 98, 6844 (1976)

153) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 471 (1978)

154) H. Brockhaus, Liebigs. Ann. Chem. 712, 214 (1968)

155) H.E. Zimmermann, G.L. Grünwald, R. Paufler, Org. Synth., Coll. Vol. V, 982 (1973)

156) a) vgl. S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 99, 4199 (1977)
b) Y.L. Chow, J. Fossey, R.A. Perry, J. Chem. Soc.: Chem. Commun. 1972, 501

157) L.-F. Tietze, T. Eicher, "Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1981

158) C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 220, 104 (1953)

159) G. Gauglitz, S. Hubig, J. Photochem. 15, 255 (1981)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, G. Gauglitz, G. Häfelinger, H. Hagenmaier,
M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, P. Krauß,
U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Meier, H. Oberhammer,
D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Rau, A. Rieker,
W. Rundel, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr,
W. Voelter, W. Zeil, K.-P. Zeller

Lebenslauf

Am 7. Dezember 1953 wurde ich als viertes Kind der Eheleute Ludwig Molz und Lieselotte Molz, geb. Blodt, in Worms/Pfalz geboren. Von 1960 bis 1964 besuchte ich die Pestalozzi-Schule in Frankenthal und ging anschließend auf das Albert-Einstein-Gymnasium. Nach bestandener Mittlere-Reife-Prüfung wechselte ich 1970 an die Fachoberschule für Textilwesen Neustadt/Landau. Dort erwarb ich 1972 die Fachhochschulreife. Danach folgte ab Oktober 1972 das Studium an der Fachhochschule Reutlingen, das ich im Juli 1976 als graduierter Ingenieur für Kunststoffchemie abschloß. Seit Oktober 1976 bin ich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen im Fach Chemie/Diplom immatrikuliert. Im September 1980 legte ich die mündlichen Diplomprüfungen ab. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Meier (seit Juli 1983 in Mainz) am Organischen Institut der Universität Tübingen die Diplomarbeit an. Von Oktober 1981 bis Dezember 1983 befaßte ich mich mit der vorliegenden Dissertation "Untersuchung der Reaktivität hochgespannter Cycloalkine".

Druck und Gesamtherstellung:
H. Hummel, Bismarckstr. 116/6
D-7410 Reutlingen, Tel. 07121/45377